

POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION FOR EXPOSURE TO FAR ULTRAVIOLET RAYS

Patent Number: JP10307396
Publication date: 1998-11-17
Inventor(s): SATO KENICHIRO; UENISHI KAZUYA; AOSO TOSHIAKI
Applicant(s):: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10307396
Application Number: JP19970115797 19970506
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F7/039 ; H01L21/027
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition sufficiently suitable for light of far ultraviolet rays especially, in a wavelength region of about 170-220 nm, high in photosensitivity, excellent in the profiles of a resist pattern to be obtained, having excellent adhesion to a substrate and in which the wear of a film is reduced in unexposed parts.

SOLUTION: This photoresist composition contains a compound producing an acid by irradiation with activated light rays or radiation, a resin having groups to be decomposed by action of the acid to increase the solubility in an alkaline developing solution and an alkali-soluble resin insoluble in water are soluble in an alkali aqueous solution, having an optical density of $\leq 0.4 \mu\text{m}^{-1}$ per $1.0 \mu\text{m}$ of film thickness to 170-220 nm wavelength light in a state of a coated film and in which the content is made about to an amount of 0.1-20 weight % of the total weight.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-307396

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/039

H 0 1 L 21/30

6 0 1

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 103 頁)

(21) 出願番号

特願平9-115797

(22) 出願日

平成 9 年 (1997) 5 月 6 日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 井理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 遠紫外線、特に170nm～220nmという波長領域の光に対して十分好適であり、かつ光に対して高感度で、得られるレジストパターンプロファイルが優れ、且つ優れた基板との密着性を有し、未露光部の膜べりが軽減されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。

【解決手段】 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、酸の作用により分解しアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、及び水に不溶でアルカリ水溶液に可溶であり、塗膜状態での170～220nmの波長の光に対する膜厚1.0μm当たりの光学濃度が0.40μm⁻¹以下であるアルカリ可溶性樹脂を含有し、その含有量が、前記全重量に対して0.1～20重量%である遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 酸の作用により分解しアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、及び(C) 水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶であり、塗膜状態で170～220nmの波長の光に対する膜厚1.0μm当たりの光学濃度が0.40μm⁻¹以下であるアルカリ可溶性樹脂を含有し、(C)のアルカリ可溶性樹脂の含有量が、上記(A)～(C)の全重量に対して0.1～20重量%であることを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項2】 前記(C)のアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が1000～10,000であることを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 前記(B)の樹脂が、更に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰返し構造単位を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、遠紫外線、その中でも特に170nm～220nmという非常に波長の短い光で露光処理する場合に好適な遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関し、詳しくは基板に対する密着性が優れ、優れたレジストパターンが得られ、且つ未露光部の膜べりが軽減された遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子等の微細加工を必要とする各種電子デバイス製造の分野においては、デバイスのますますの高密度化、高集積化に関する要求が高まっている。これに伴いパターンの微細化を実現するためのフォトリソグラフィ技術に対する要求性能は厳しさを極めている。この微細化技術の一翼を担っているのがフォトレジストの高解像力化であり、また露光光の短波長化である。

【0003】 一般に、光学系の解像度(Res)はレーリーの式、すなわち $Res = k \cdot \lambda / NA$ (kはプロセスファクター、λは露光光源の波長、NAはレンズの開口数)で表すことができる。この式からより再現線幅を小さくし、微細なパターンを解像するためには(すなわち高解像力を得るためには)、露光時の波長を短くすればよいことが分かる。確かに、最小再現線幅の縮小とともに露光波長は高圧水銀灯のg線(436nm)、i線(365nm)へと移行し、更にKrFエキシマレーザー(248nm)を使用したデバイス製造が検討されている。そして、更なる微細加工に対してはより短波なエキシマレーザー、中でもArF(193nm)の利用が有望視されている。

【0004】 短波長光で露光するフォトレジストの方に目を移すと、従来製造化につながってきた単層レジストではなく、表面リソグラフィーを利用した2層以上の多層レジスト系での高集積化も検討されている。しかし、これまで多層レジストの実用化を阻んできたプロセスの煩雑化は依然として問題である。また、KrFエキシマレーザーを始めとするエキシマレーザーの場合、ガス寿命が短いこと、そもそも露光装置自体が高価であるため、レーザーのコストパフォーマンスを高める必要があると一般にされている。

【0005】 これに答えたのがKrFエキシマレーザー露光用途から主流となったいわゆる化学増幅型レジストである。化学増幅型レジストは露光により系内の触媒量存在する光酸発生剤から酸が発生し、その触媒量の酸によりバインダーあるいは低分子化合物のアルカリ可溶性基の保護基を触媒反応的に脱離させ、アルカリ現像液に対する溶解性のディスクリミネーションを確保するという仕組みである。化学増幅型レジストは光反応により発生した酸を触媒反応的に利用することから高感度化が期待できる。

【0006】 一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光酸発生剤とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0007】 しかしながら、露光光が短波長になると新たな問題が生じた。即ち、フォトレジストにおいて、波長の短い光に対して透明性が高い素材はドライエッチング耐性に支障がある。ドライエッチング耐性が高い素材は透明性が悪いという問題点である。ドライエッチング耐性と透明性の両立というのは基本的にはフォトレジスト層中のバインダー樹脂の性能の問題である。バインダーとしてはノボラック樹脂やポリp-ヒドロキシスチレンがある。ノボラック樹脂はi線レジスト用アルカリ可溶性樹脂として広い利用があり、ポリp-ヒドロキシスチレンはKrFエキシマレーザーレジスト用のベースポリマーとして利用がある。これらは波長の長い光を使う限り大きな問題にはならない。波長の短い光の場合は異なる。特に、上記樹脂は、170nm～220nmという波長領域には高い光学濃度を有し、これらを従来同様に直接使用することは事実上不可能である。このため、高い光透明性を有し、かつドライエッチング耐性も高い樹脂の開発が待望された。

【0008】 この問題に対する一般的な回答の一つには、樹脂に例えば脂肪族環状炭化水素部位を導入すると

いう方法がある。また、芳香族化合物の一つナフタレン骨格を利用するという方法もある。特に、脂肪族環状炭化水素部位の導入により、光透明性とドライエッチング耐性という両方の要請を満たすことについては数々の報告例がある。たとえば、Journal of Photopolymer Science and technology vol. 3, p439, 1992. などがある。

【0009】しかしながら、脂肪族環状炭化水素部位が導入された樹脂を用いても問題があった。1つは、高い疎水性のために水系での現像性が劣化する点であり、もう1つは、基板への密着性が劣化する点である。この基板への密着性の劣化は、これまでに主にメタクリル酸やヒドロキシエチルメタクリレートと酸分解性基含有樹脂に共重合させることにより改良されてきた。しかし、メタクリル酸を共重合させた酸分解性基含有樹脂では、アルカリ現像後のパターンプロファイルの膜べりやドライエッチング耐性の劣化などの弊害も大きかった。また、ヒドロキシエチルメタクリレートと共重合させた酸分解性基含有樹脂では、露光部の一部ネガ化が見られることから一概に満足いく結果は得られていなかった。また、得られるレジストパターンにおいて、再現線幅を小さくし、微細なパターンを解像するためには、上記特性ばかりでなく、得られた微細なパターンの基板への十分な密着性が必要とされる。この密着性が不十分であると、微細なパターンが得られたとしてもそれが剥がれてしまうことがある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】よって、本発明の目的は、遠紫外線、特に170nm～220nmという波長領域の光に対して十分好適であり、かつ光に対して高感度で、得られるレジストパターンプロファイルが優れ、且つ優れた基板との密着性を有し、未露光部の膜べりが軽減されたポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記諸特性に留意して鋭意検討した結果、遠紫外線、特に170nm～220nmという波長領域の光を露光光とするポジ型フォトリソレジスト組成物において、光酸発生剤、酸分解性基含有樹脂とともに、特定のアルカリ可溶性樹脂を用いることにより上記目的が見事に解決されることを見だし、本発明に至った。即ち、上記目的は下記の構成により達成できる。

(1) (A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 酸の作用により分解しアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、及び (C) 水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶であり、塗膜状態での170～220nmの波長の光に対する膜厚1.0μm当たりの光学濃度が0.40μm⁻¹以下であるアルカリ可溶性樹脂を含有し、(C)のアルカリ可溶性樹脂の含有量が、上記(A)～(C)の全重量に対し

て0.1～20重量%であることを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物。

(2) 前記(C)のアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が1000～10,000であることを特徴とする上記(1)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物。

(3) 前記(B)の樹脂が、更に脂肪族環状炭化水素部位を有する繰返し構造単位を含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソレジスト組成物。

【0012】従来、化学増幅系レジスト組成物において、アルカリ可溶性樹脂は前記3成分系レジストの中で使用されてきた。即ち、この系においてアルカリ可溶性樹脂はレジスト固形分の主要となるバインダーとして用いられており、従って全固形分中の40重量%以上を占めていた。また、KrFエキシマレーザー露光用レジストにおいてはポリヒドロキシスチレンが幅広く用いられてきたが、本発明の170～220nmの露光波長にはその高い光学吸収のために適さない。一方、特開平9-15846号には、ArFエキシマレーザーに適合する3成分系化学増幅型レジストが記載されているが、密着性や未露光部の膜べりなどまだまだ満足いくレベルではなかった。本発明においては、170nmから220nmの波長の露光光(ArFエキシマレーザー)用のポジ型フォトリソレジスト組成物における問題、即ち密着性の劣化、未露光部の膜べり、レジストパターンの悪化を、光酸発生剤、酸分解性基含有樹脂とともに、特定の性質を有するアルカリ可溶性樹脂を添加物(バインダーとして用いる添加量よりもかなり少ない量)として用いることにより、見事に解決できたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

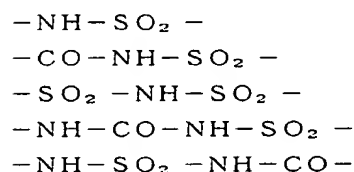
(C) アルカリ可溶性樹脂

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶であり、塗膜状態での170～220nmの波長の光に対する膜厚1μm当たりの光学濃度が0.40μm⁻¹以下、好ましくは0.36μm⁻¹以下、より好ましくは0.32μm⁻¹以下である樹脂である。ここで、上記光学濃度は、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂を後述のレジスト塗布溶剤に溶解させ、石英板上に塗布、乾燥することにより成膜した場合(塗布状態)の塗膜の1.0μm当たりの光学濃度を、紫外線吸収露光装置を使用して測定した値である。

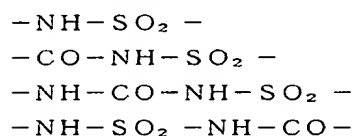
【0014】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、上記特性を満足するものであればいずれのものでも用いることができる。本発明において、アルカリ可溶性樹脂とは、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶であり、モノマーを重合して得られる分子量分布を有する樹脂である。上記樹脂は、具体的には、アルカリ可溶性基(酸性基)を分子内に有する繰返し単位を有する樹脂である。ま

た、上記樹脂として、アルカリ可溶性基（酸性基）を分子内に有する繰り返し単位とともに、更に親水性基を分子内に有する繰り返し単位を有する樹脂が好ましい。

【0015】上記アルカリ可溶性基（酸性基）としては、具体的にはカルボキシル基、スルホン酸基あるいは、次の部分構造をアルカリ可溶性基として含む基が挙げられる。



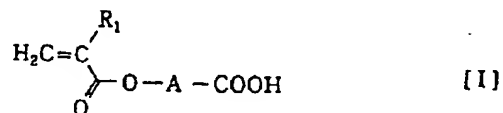
【0016】上記のアルカリ可溶性基の中でも、カルボキシル基、スルホン酸基あるいは、次の部分構造のアルカリ可溶性基として含む基が好ましい。



【0017】アルカリ可溶性基の中でも、カルボキシル基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-$ を含む基が更に好ましい。上記アルカリ可溶性基としてカルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸あるいは下記一般式〔I〕で表される単量体が挙げられる。これらの中では下記一般式〔I〕で表される単量体が特に好ましい。

【0018】

【化1】

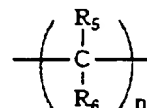


【0019】ここで、 R_1 ；水素原子、アルキル基、

A；アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基の単独の基あるいはこれら2つ以上を組み合わせた基、を表す。上記一般式〔I〕における R_1 のアルキル基としてはメチル基、エチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。Aのアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記で示される基を挙げることができる。

【0020】

10 【化2】

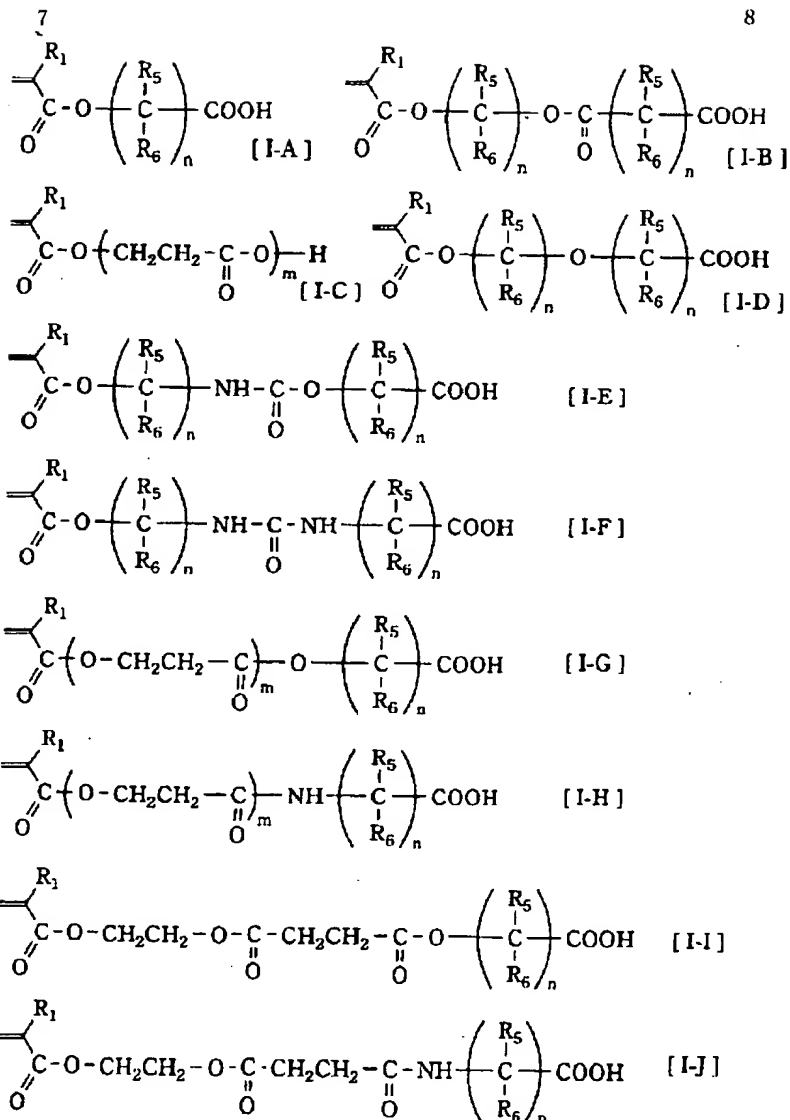


【0021】式中、

R_5 、 R_6 ；水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。 n は1～10の整数を表す。本発明において、上記一般式〔I〕で表される繰り返し構造単位としては、具体的には下記一般式〔I-A〕～〔I-J〕で表される繰り返し構造単位が挙げられる。

【0022】

【化3】

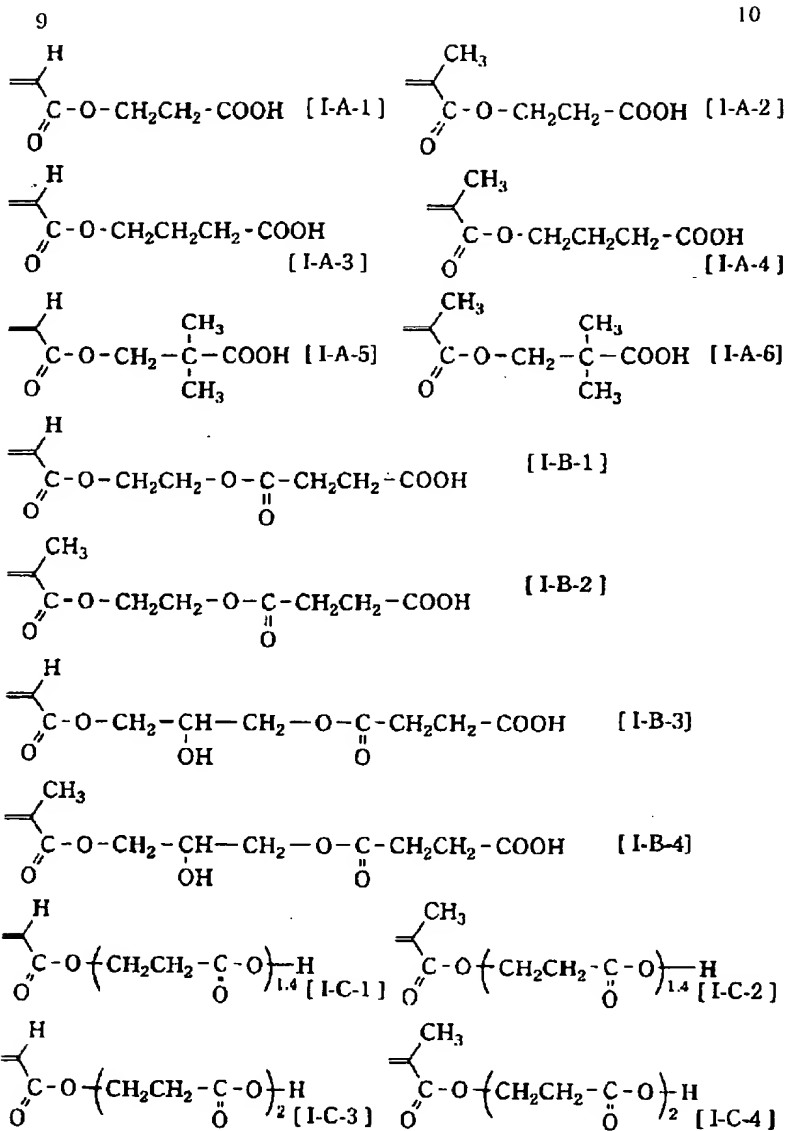


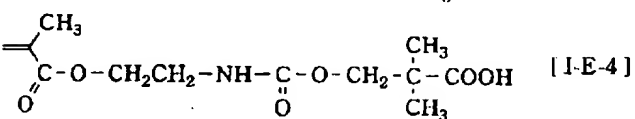
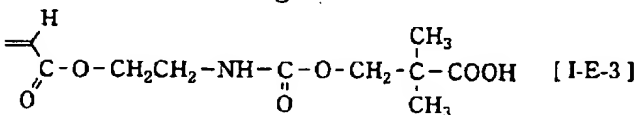
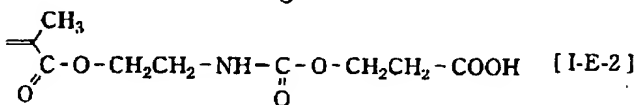
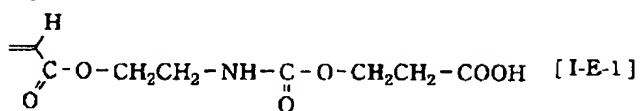
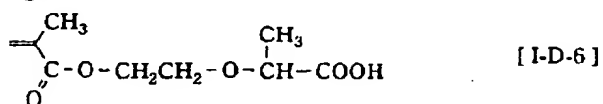
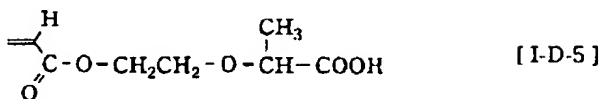
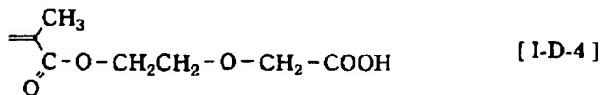
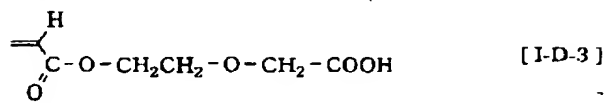
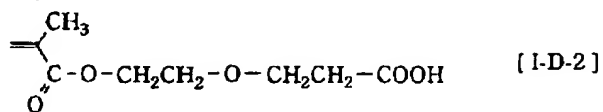
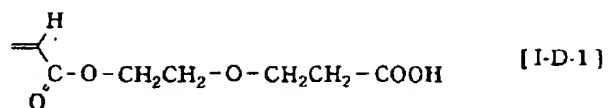
【0023】上記式中の R_5 、 R_6 、 n は上記と同義であり、 m は1～3の数を表す。更に上記一般式〔I〕で表される繰り返し構造単位的具体例を以下に挙げる。しかしながら、本発明の内容がこれらに限定されるもので

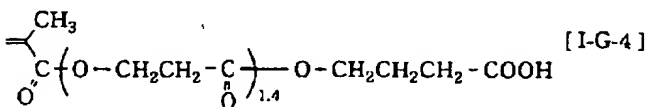
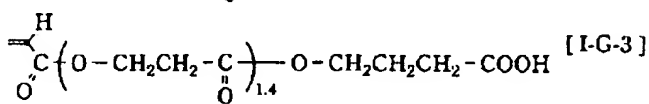
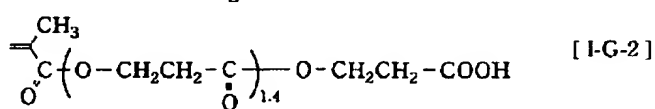
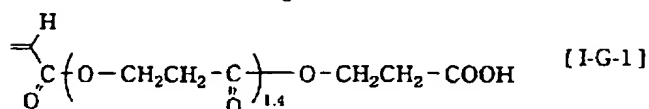
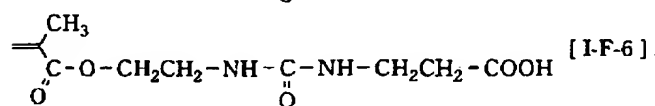
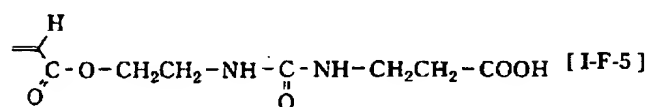
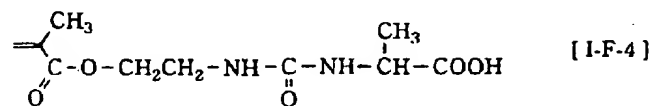
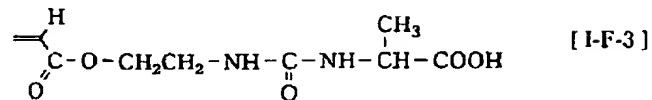
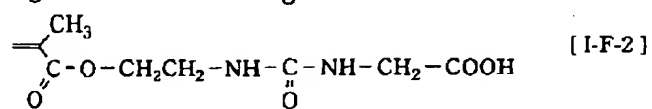
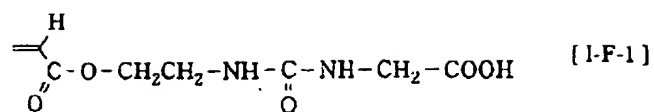
はない。

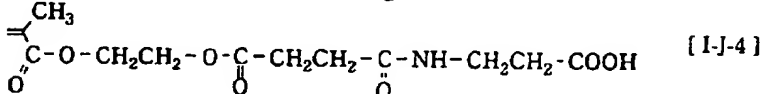
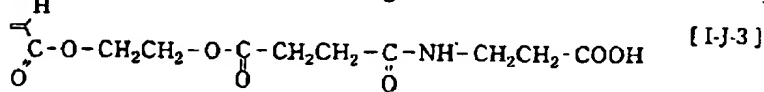
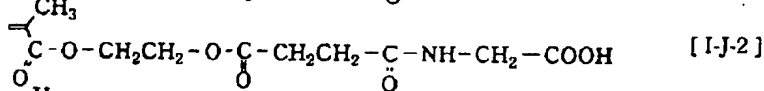
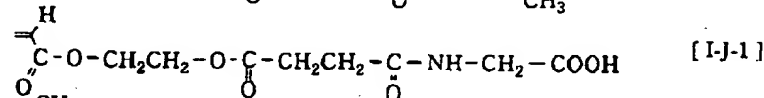
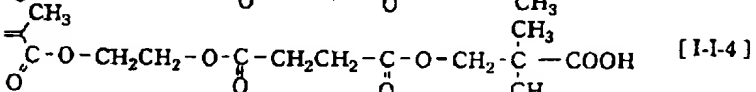
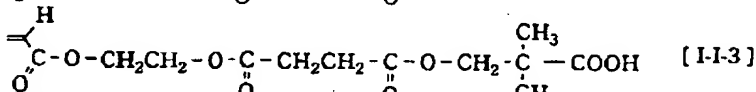
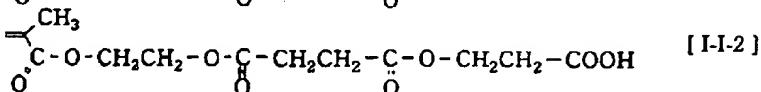
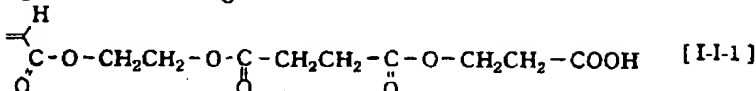
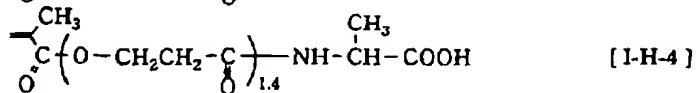
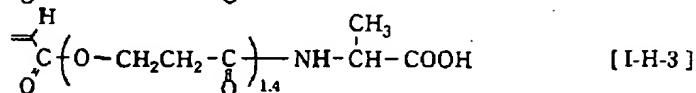
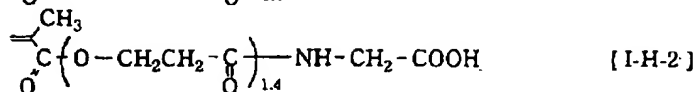
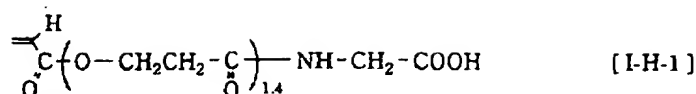
【0024】

【化4】

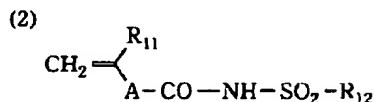
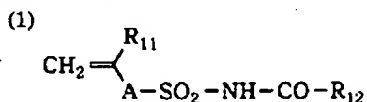








【0028】上記アルカリ可溶性基として $-\text{CO}-\text{NH}$ * 【0029】
 $-\text{SO}_2-$ を含む基を有する単量体としては、下記一般式 (1) 又は (2) で示される単量体が好ましい。 * 【化 8】



【0030】式 (1)、(2) 中、A は前記一般式 (1) に記載のものと同義である。R₁₁ は、水素原子又はアルキル基を表す。R₁₂ はアルキル基、置換アルキル基、環状アルキル基、置換環状アルキル基を表す。R₁₁ のアルキル基としては上記 R₁ のものと同様の具体例を挙げることができる。R₁₂ のアルキル基としては、炭素数 1~10 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数 1~6 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基であ

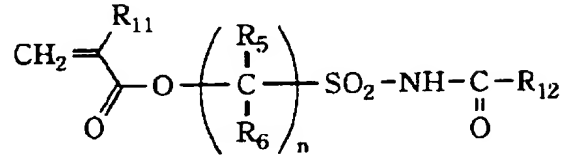
る。R₁₂ の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基等を挙げることができる。

【0031】上記 R₁₂ のアルキル基、環状アルキル基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基として

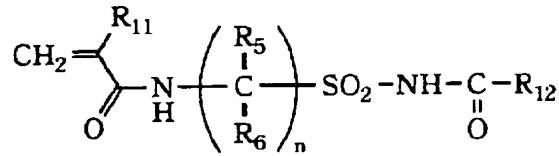
17

は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。上記一般式(1)あるいは(2)で示さ*

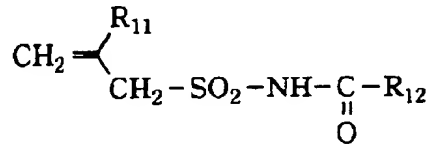
(1-1)



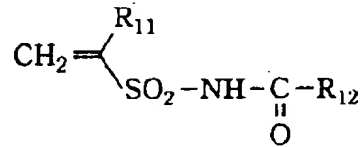
(1-2)



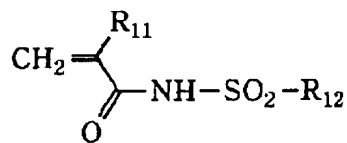
(1-3)



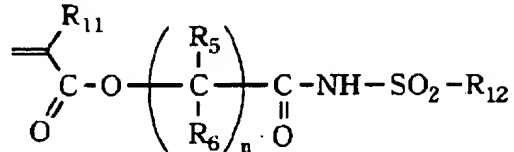
(1-4)



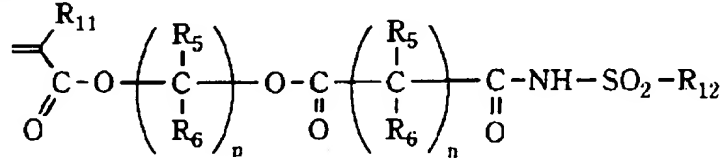
(2-1)



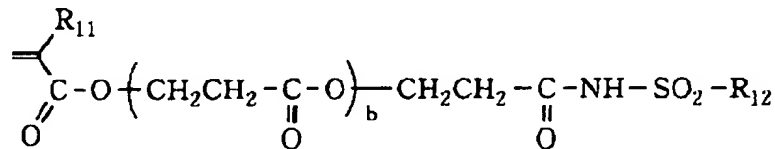
(2-2)



(2-3)



(2-4)



*れる単量体の好ましいものとしては、下記一般式(1-1)～(1-4)及び一般式(2-1)～(2-11)を挙げることができる。

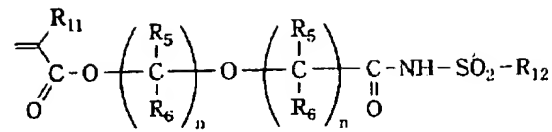
【0032】

【化9】

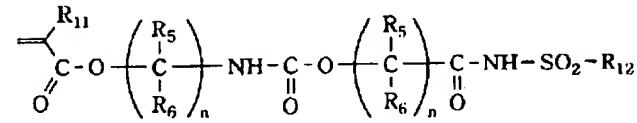
【0033】

40 【化10】

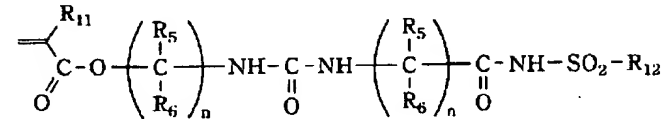
19
(2-5)



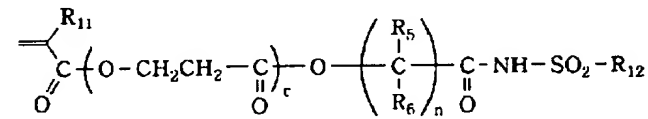
(2-6)



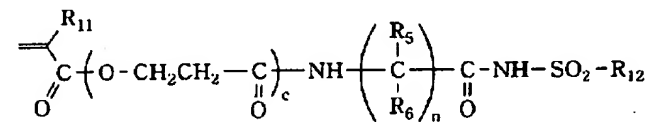
(2-7)



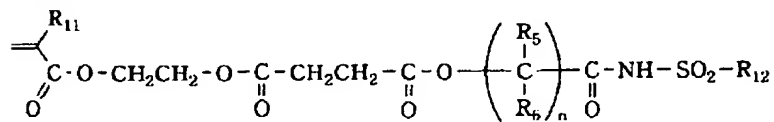
(2-8)



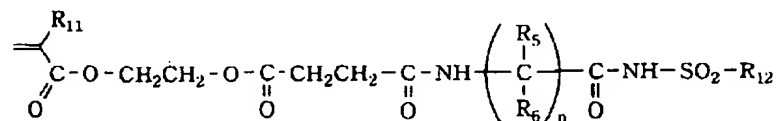
(2-9)



(2-10)



(2-11)

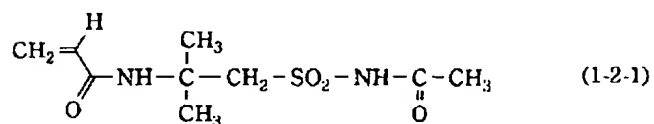
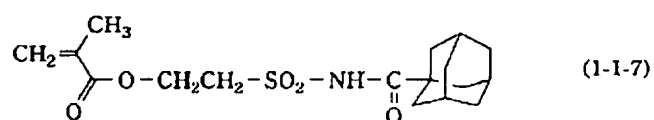
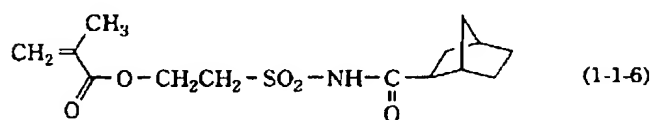
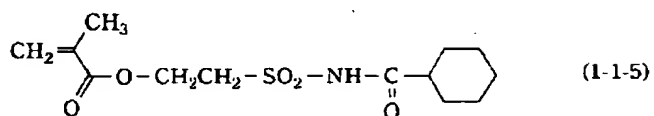
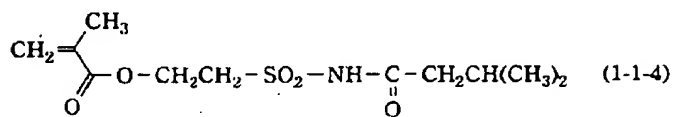
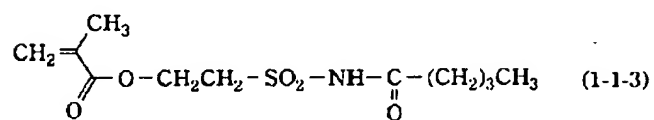
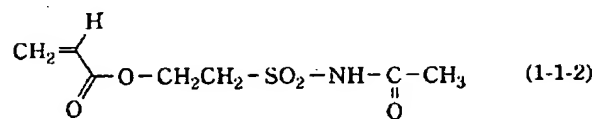
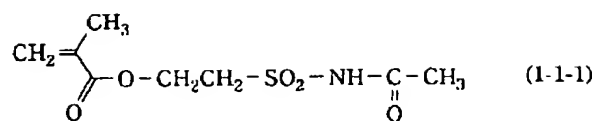


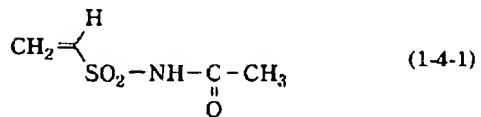
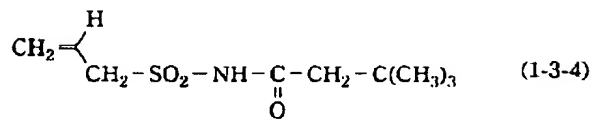
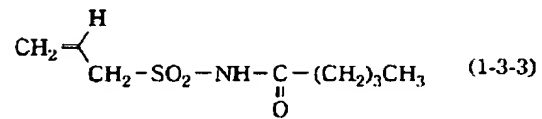
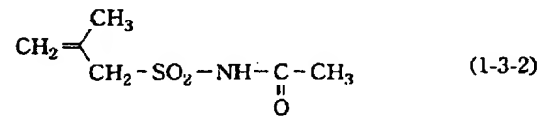
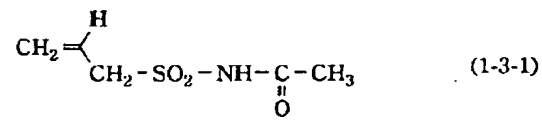
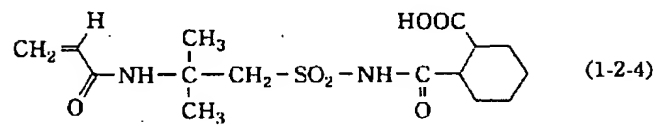
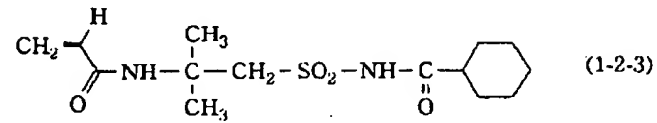
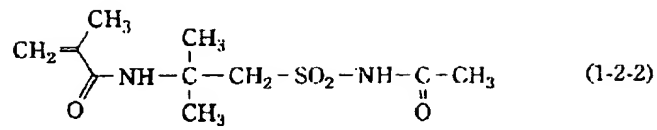
【0034】上記式において、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_5 、 R_6 、 n は上記と同義である。 b 、 c は1～3の数を表す。上記一般式(1)あるいは(2)で示される単量体の具体例を下記に示すが、本発明の内容がこれらに限定

されるものではない。

【0035】

【化11】

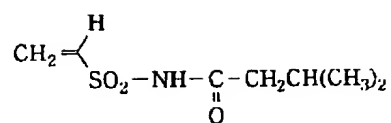




【0037】

【化13】

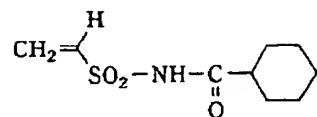
25



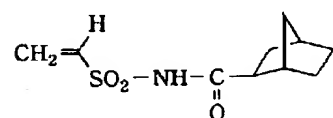
(1-4-2)

【 0 0 3 8 】

【 化 1 4 】

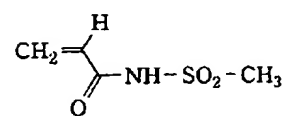


(1-4-3)

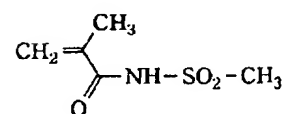


(1-4-4)

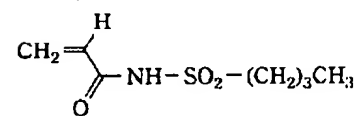
10



(2-1-1)

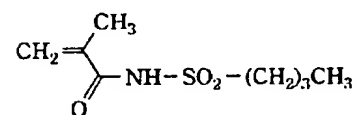


(2-1-2)

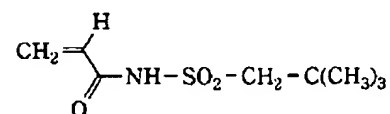


(2-1-3)

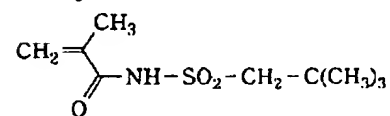
20



(2-1-4)

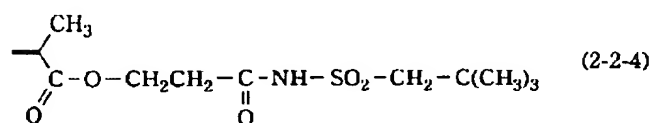
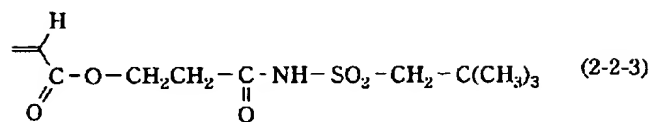
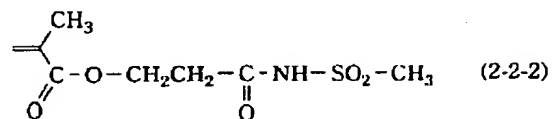
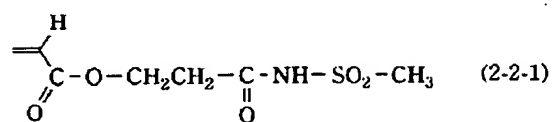
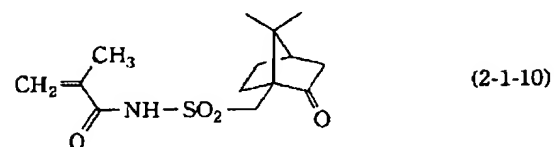
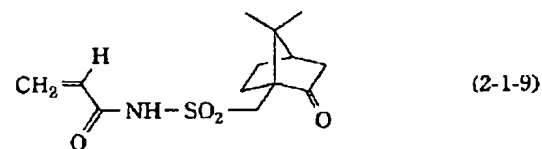
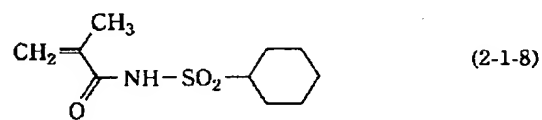
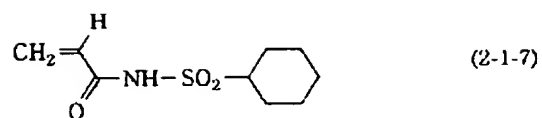


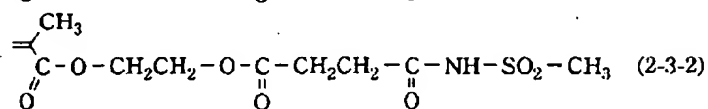
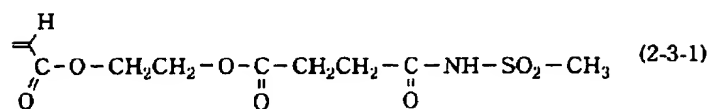
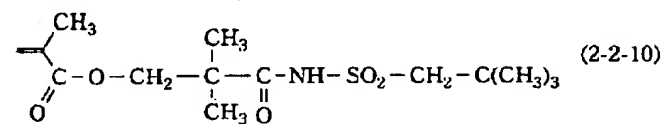
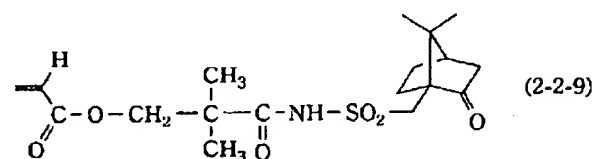
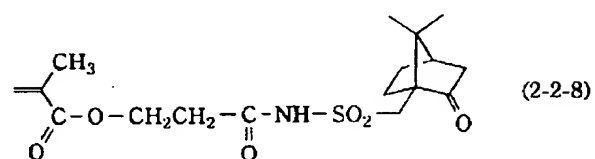
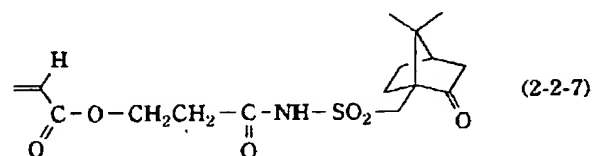
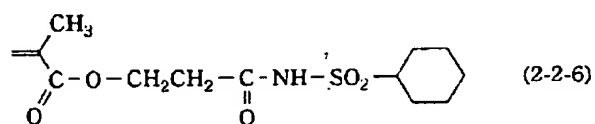
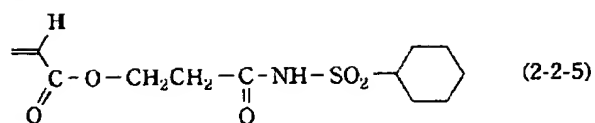
(2-1-5)



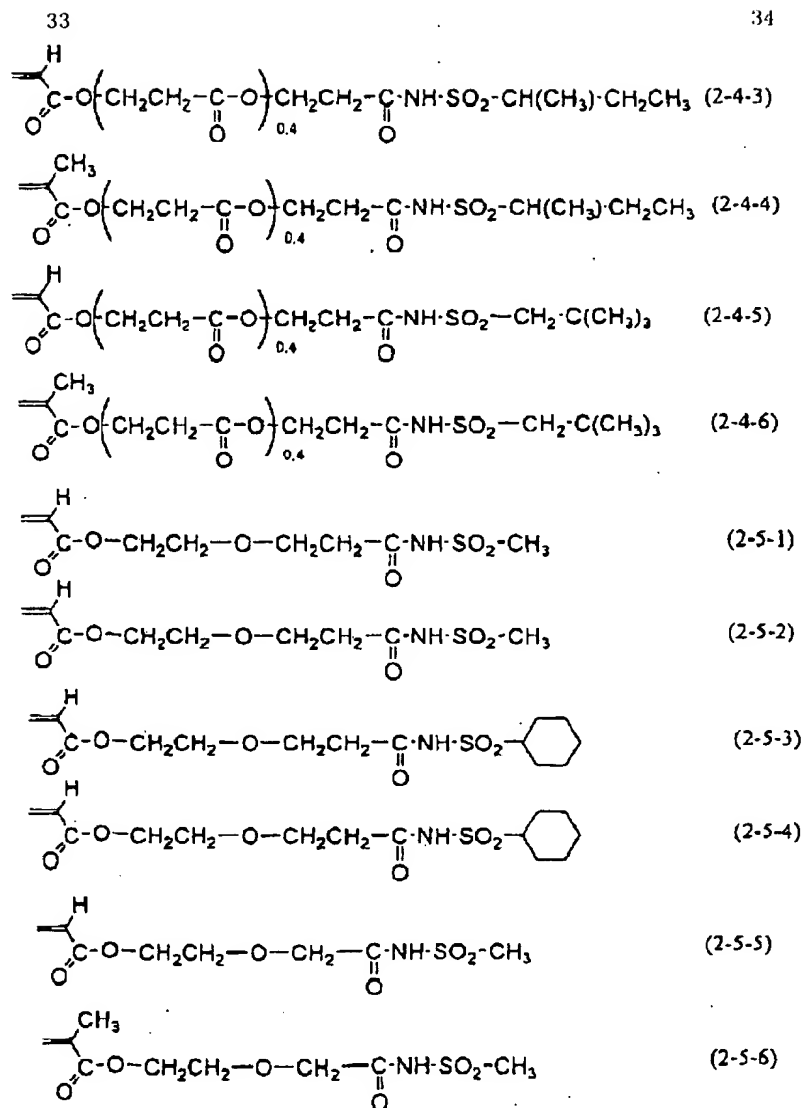
(2-1-6)

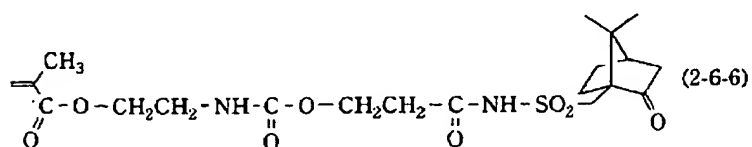
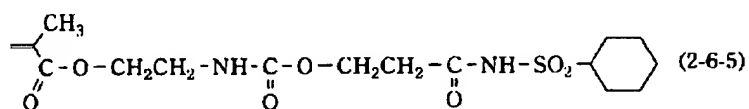
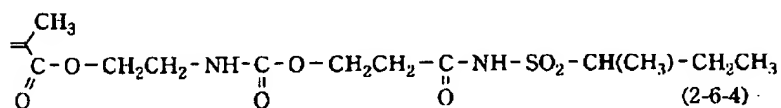
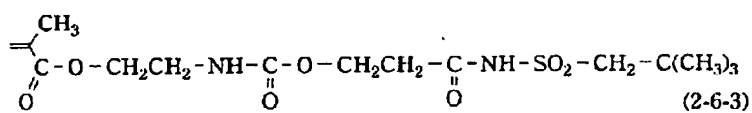
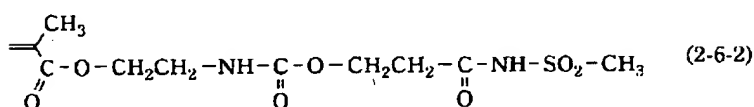
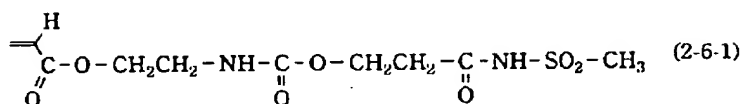
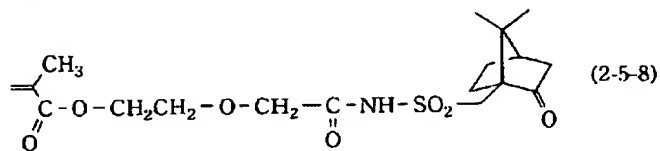
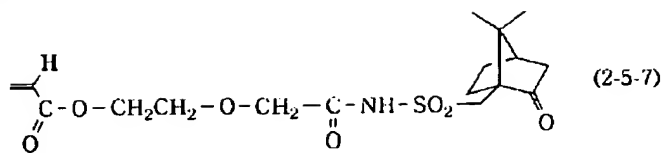
30

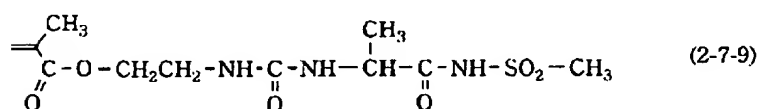
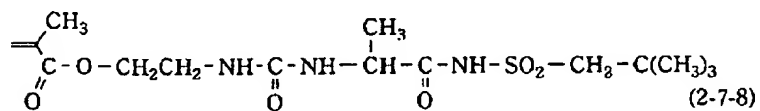
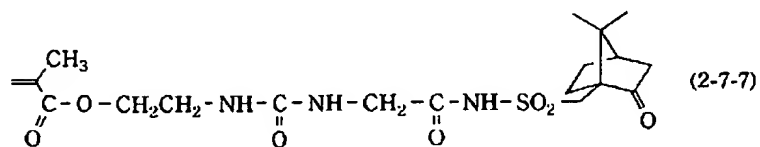
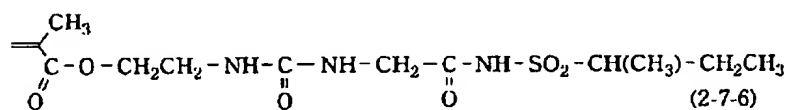
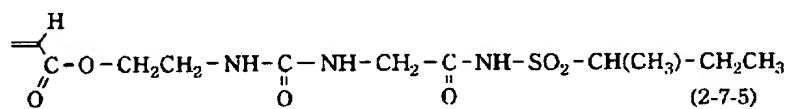
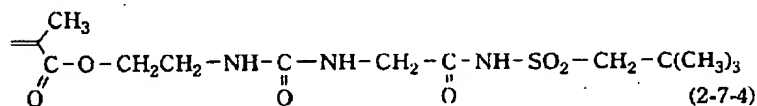
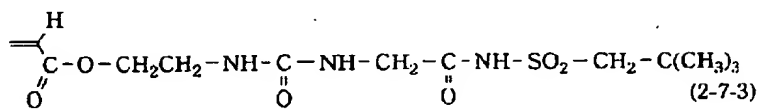
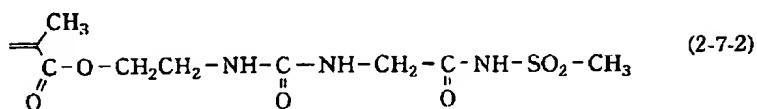
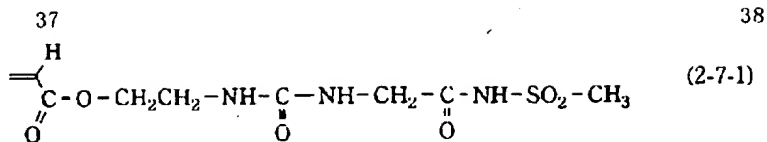


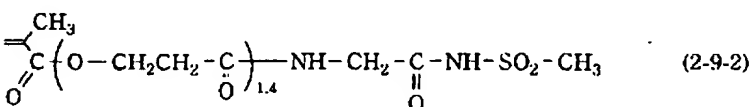
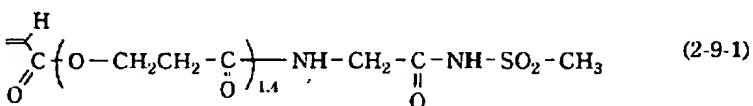
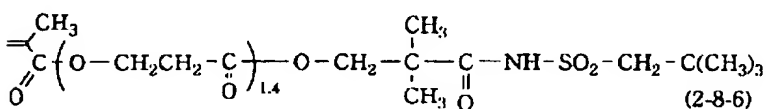
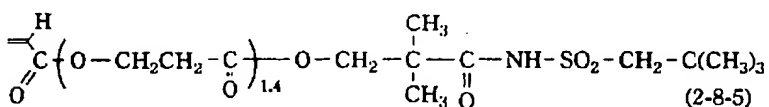
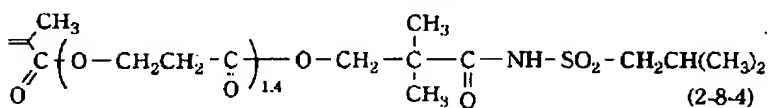
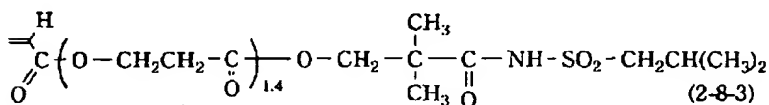
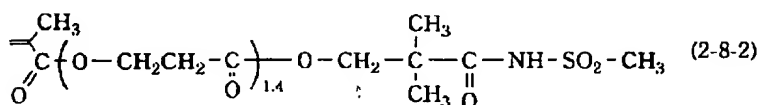
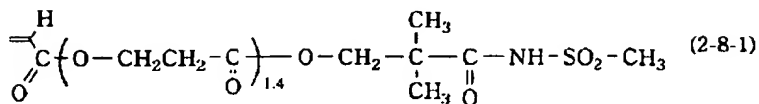
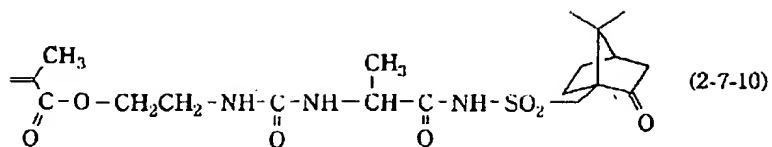


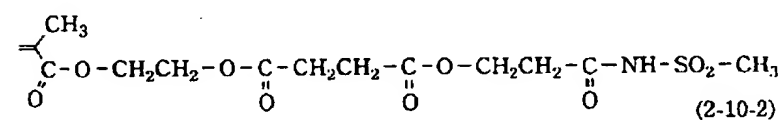
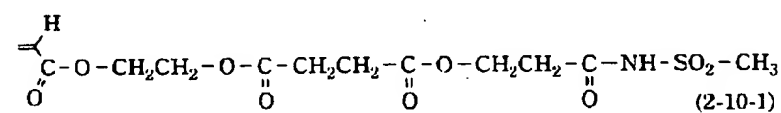
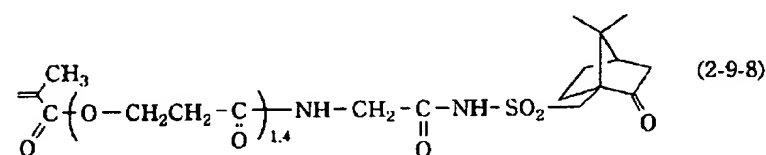
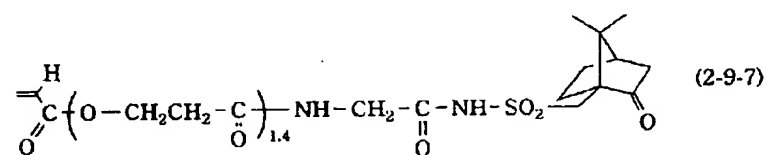
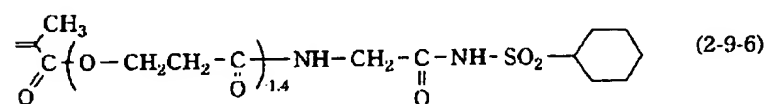
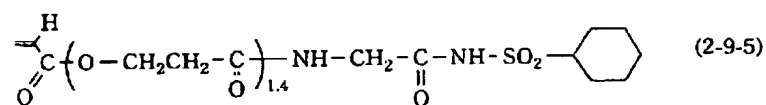
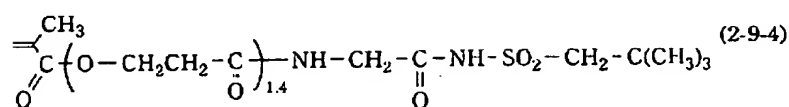
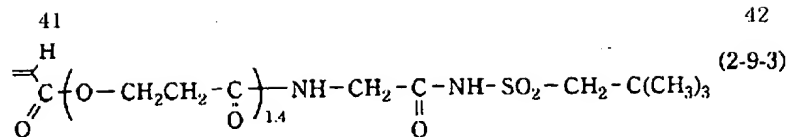
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \left(\text{CH}_2\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \right)_{0.4} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{SO}_2 - \text{CH}_3 \quad (2-4-2)$$





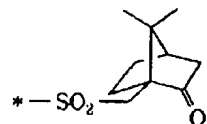
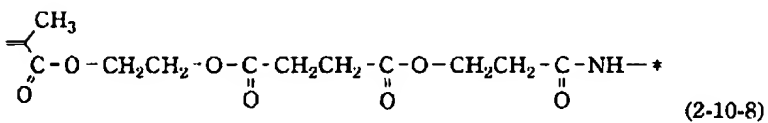
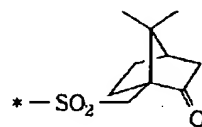
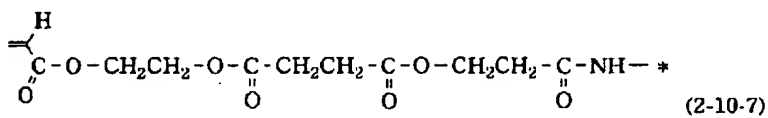
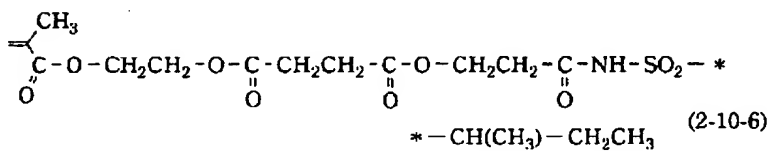
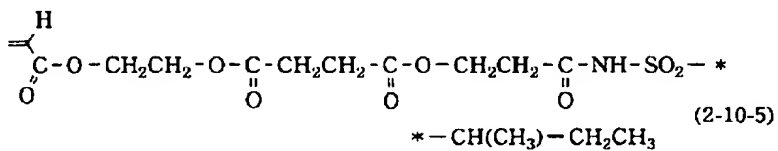
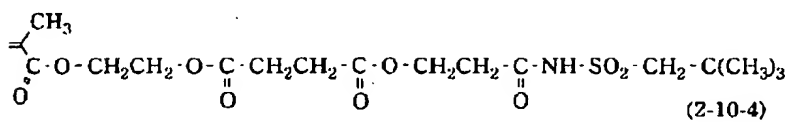
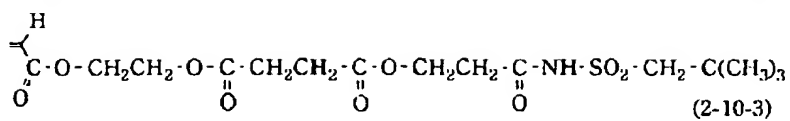






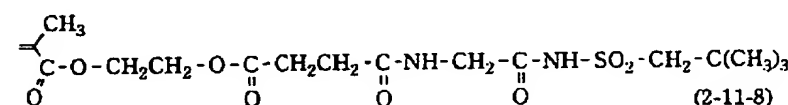
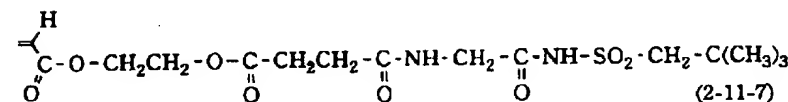
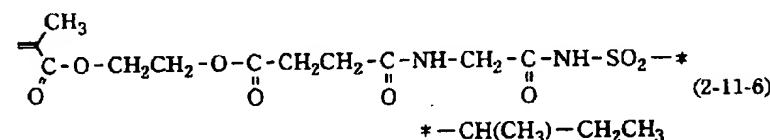
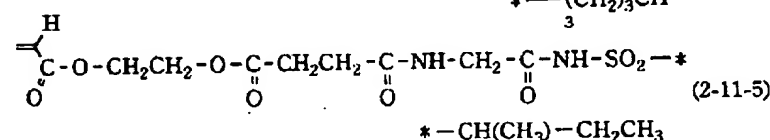
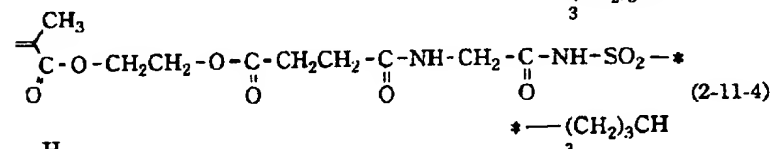
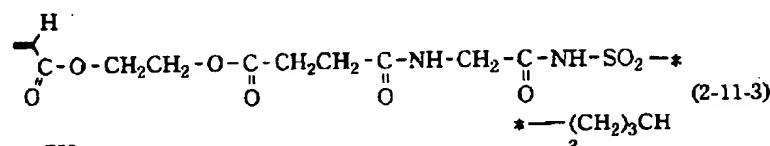
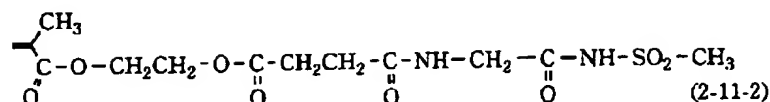
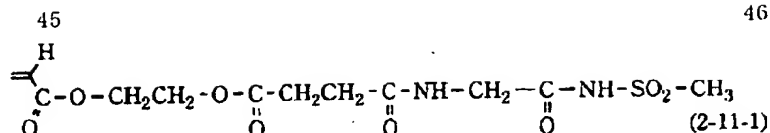
43

44



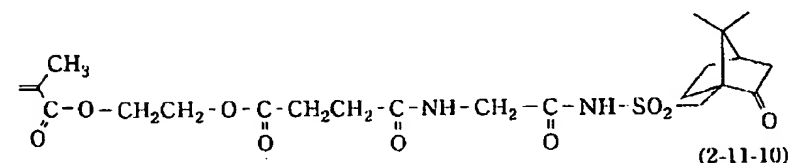
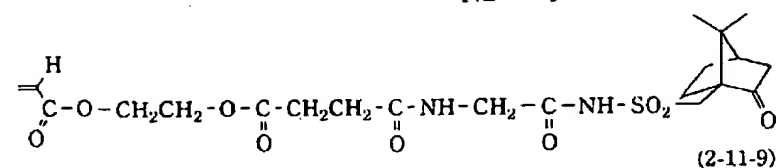
【 0 0 4 7 】

【 化 2 3 】



【0048】

* * 【化24】



【0049】本発明において、上記アルカリ可溶性基の樹脂中の含有量としては、アルカリ可溶性樹脂において1 μmの樹脂単独膜が2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド水溶液に溶解する時間Tcが150秒以下、より好ましくは100秒以下、更に好ましくは50秒以下になるように設定することが好ましい。このようなアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解性

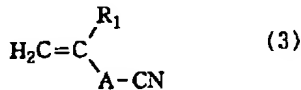
は、アルカリ可溶性基のみではなく、親水性モノマー、他のモノマー種類、それらの組成比、分子量等を適度に選択することによって達成できる。

【0050】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂には、更に分子内に親水性基を有する単量体を繰り返し単位として含むことが好ましい。これにより、密着性が低下することなく、未露光部の膜べりの回避やプロファイルの

劣化を回避できる。このような分子内に親水性基を有する単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート等の置換基を有してよいアクリル酸低級アルキルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の置換基を有してよいメタクリル酸低級アルキルエステル、N-メチルアクリル（又はメタクリル）アミド、N-エチルアクリル（又はメタクリル）アミド等の低級アルキルアクリル（又はメタクリル）アミド、マレインイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、ドイツ特許第19626003号の明細書に記載の3-ヒドロキシラクトンエステル等を挙げることができる。更に下記一般式（3）あるいは（4）で示される単量体も挙げることができる。上記分子内に親水性基を有する単量体の中でも、下記一般式（3）あるいは（4）で示される単量体が好ましい。

【0051】

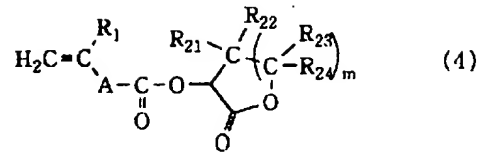
【化25】



20

【0052】

【化26】

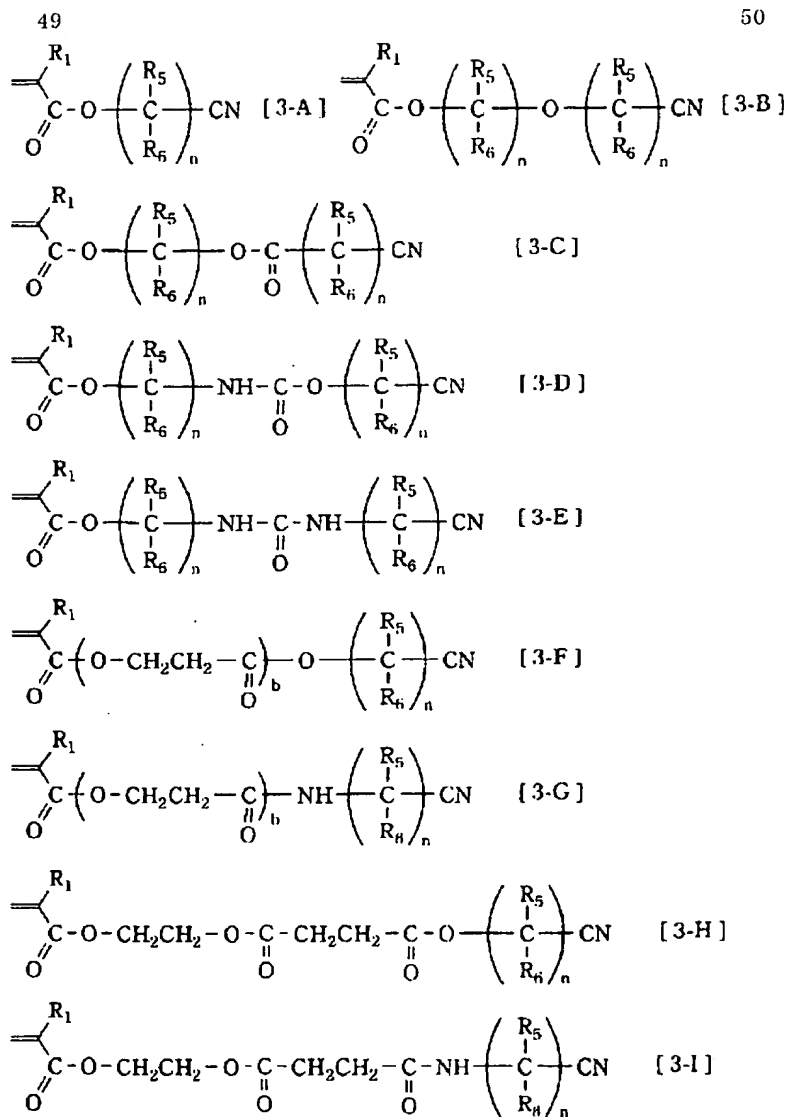


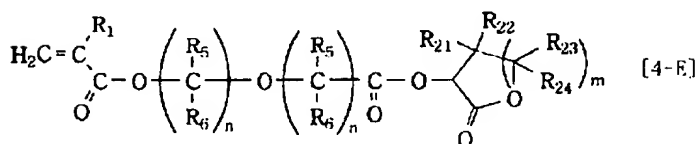
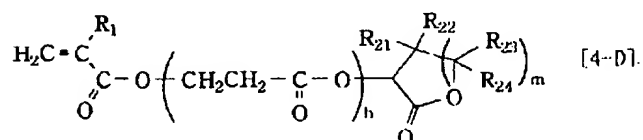
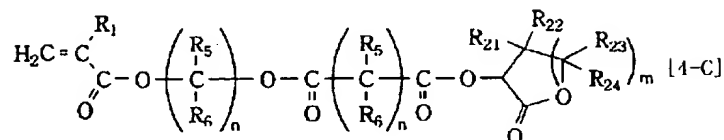
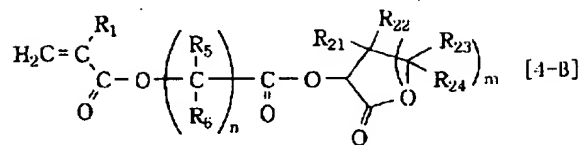
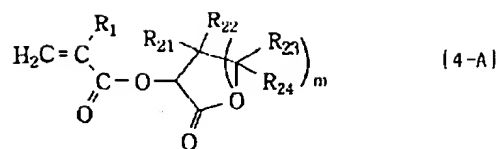
【0053】式（3）、式（4）において、 R_1 、 A は前記と同義である。式（4）において、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{24}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。 m は1又は2を表す。 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{24}$ のアルキル基としては、前記 R_5 、 R_6 のアルキル基と同様の具体例を挙げることができる。 m は好ましくは1である。

【0054】上記一般式（3）の好ましいものとしては、下記一般式（3-A）～（3-I）が挙げられ、上記一般式（4）の好ましいものとしては、下記一般式（4-A）～（4-I）が挙げられる。

【0055】

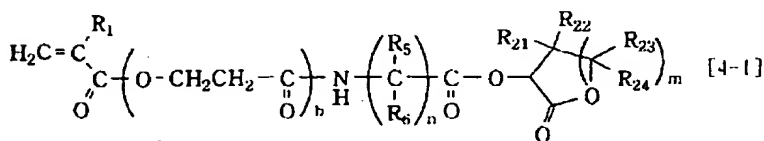
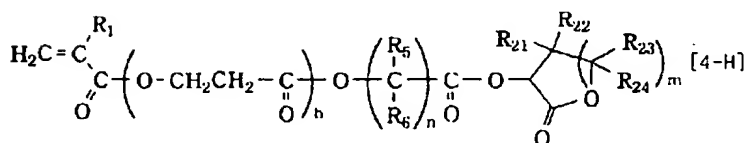
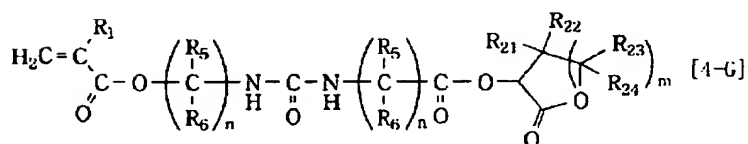
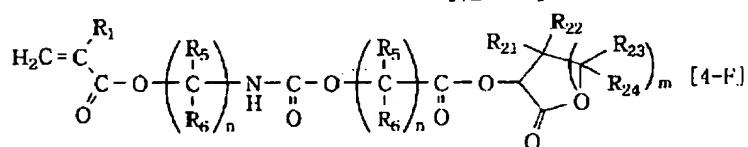
【化27】





【0057】

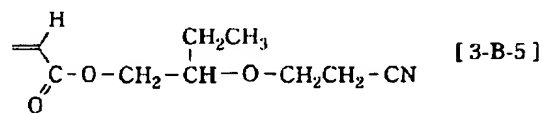
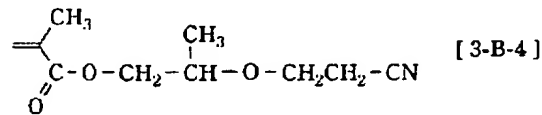
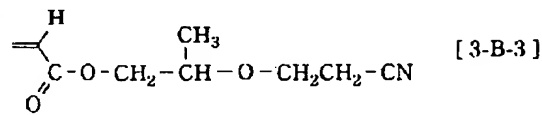
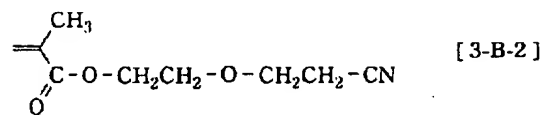
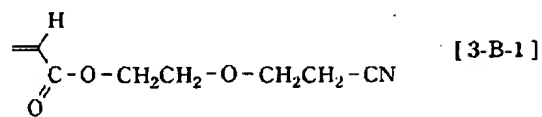
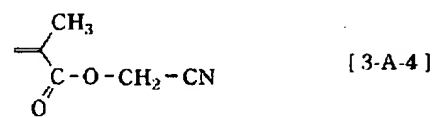
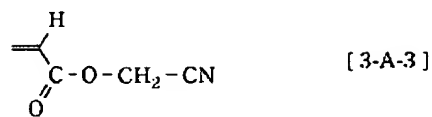
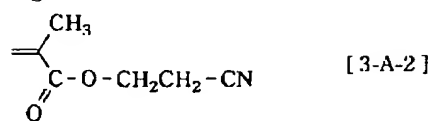
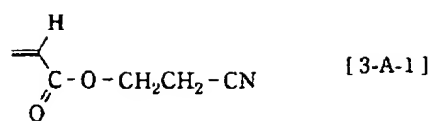
* * 【化29】



【0058】ここで、 R_1 、 R_5 、 R_6 、 n 、 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{24}$ 、 a 、 b は前記と同義である。以下に、一般式(3)及び(4)で示される単量体の具体例を示す。但し、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

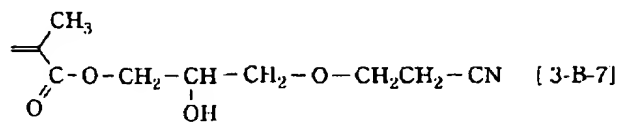
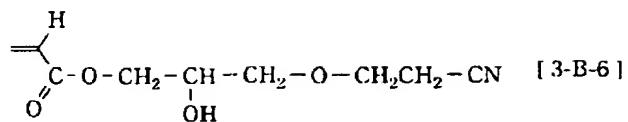
【0059】

【化30】



【0060】

【化31】



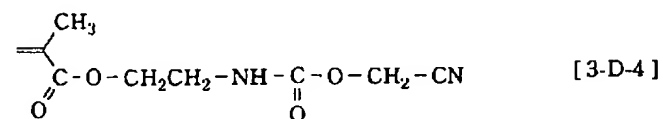
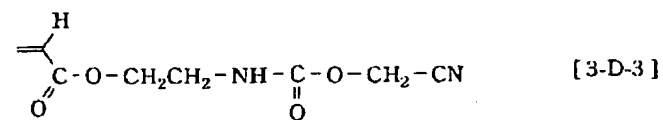
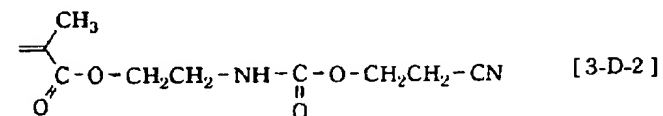
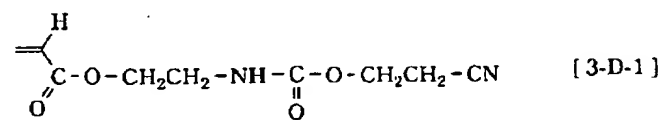
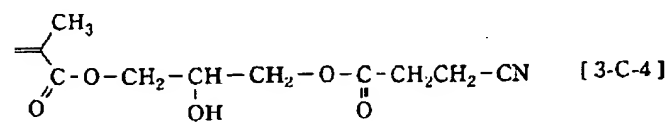
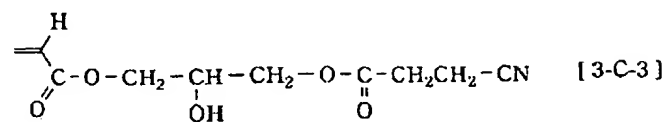
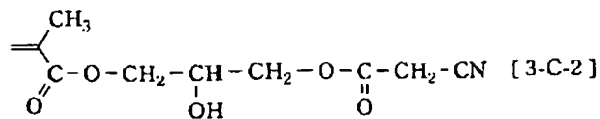
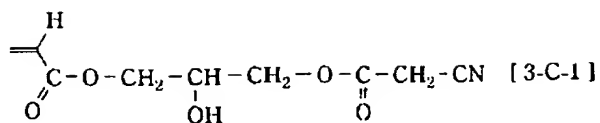
10

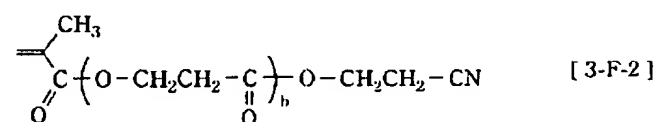
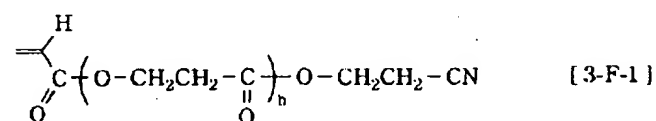
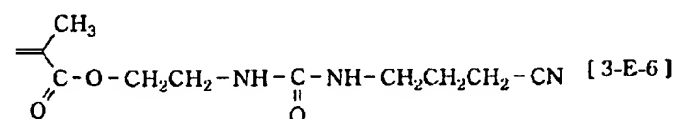
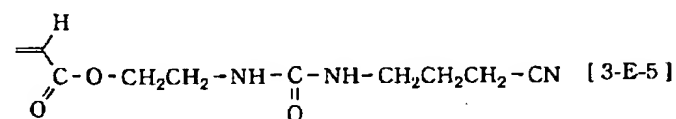
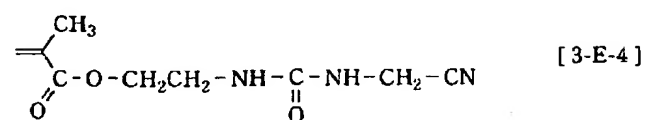
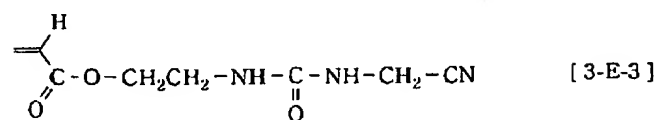
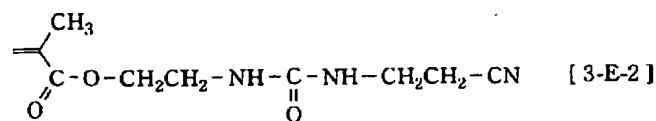
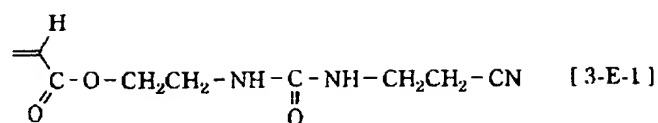
【0061】

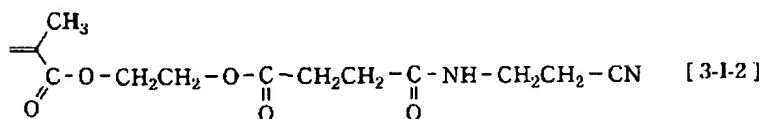
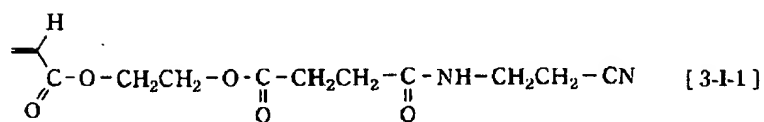
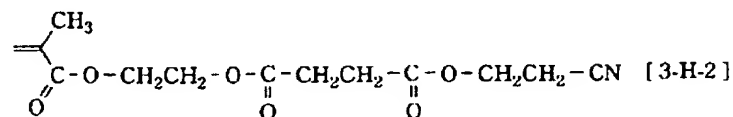
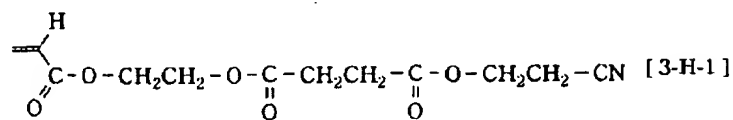
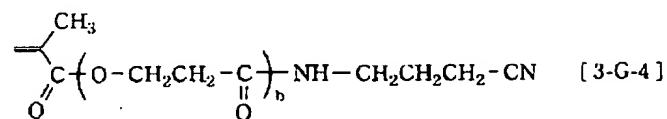
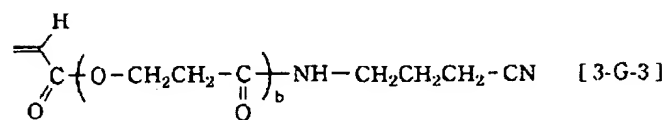
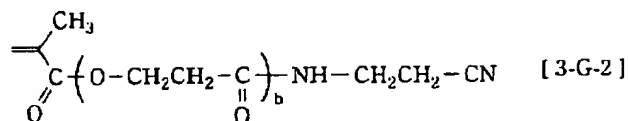
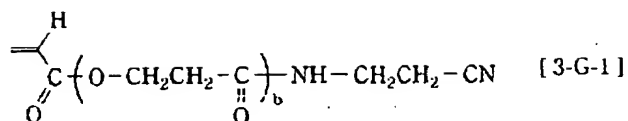
【化32】

20

30





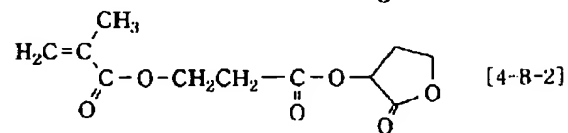
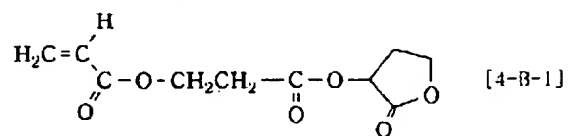
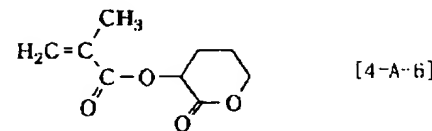
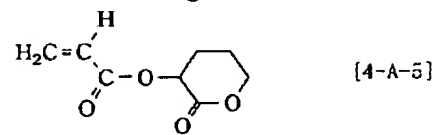
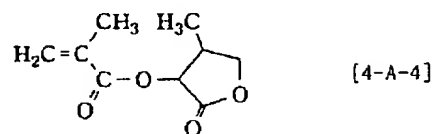
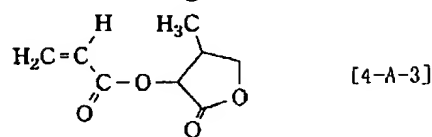
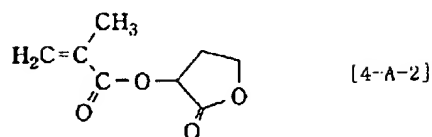
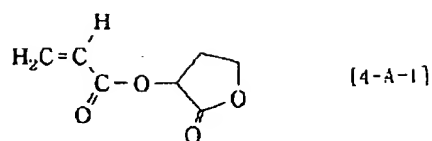


【0064】

【化35】

【 0 0 6 5 】

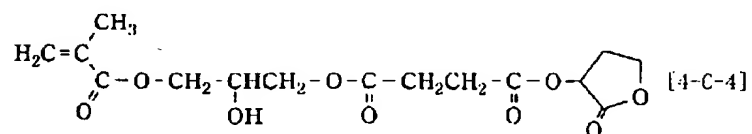
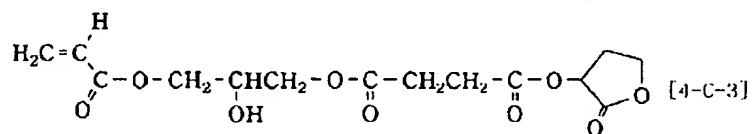
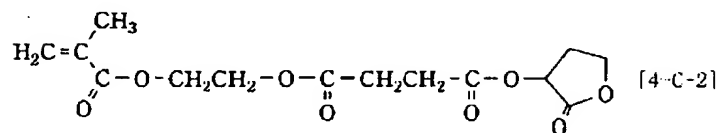
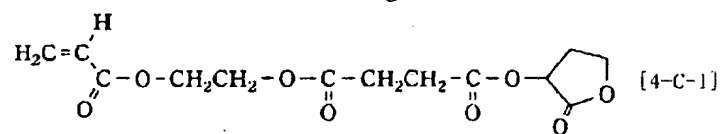
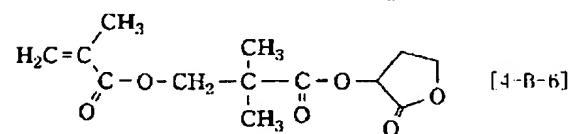
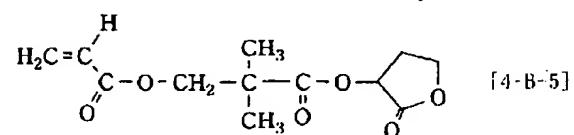
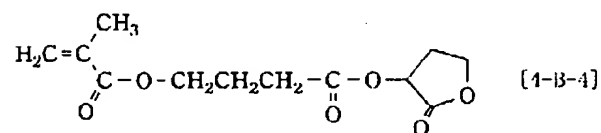
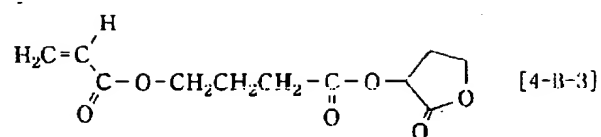
【 化 3 6 】

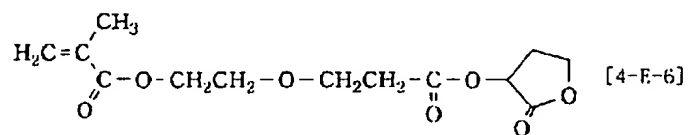
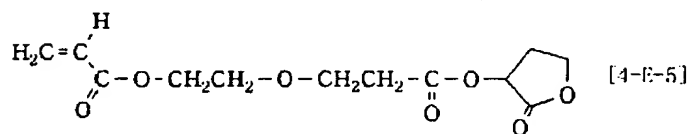
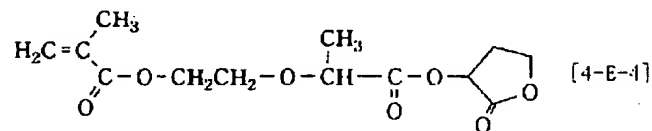
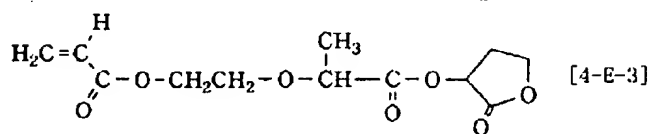
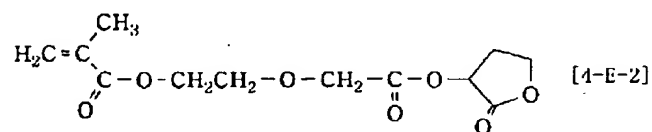
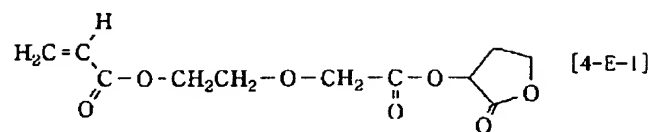
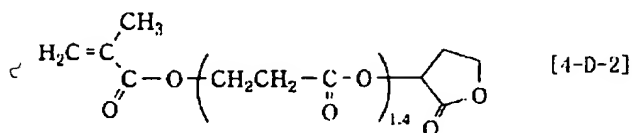
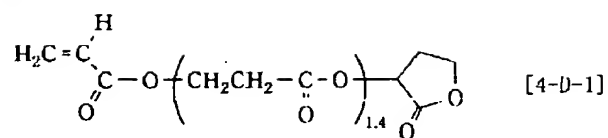


10

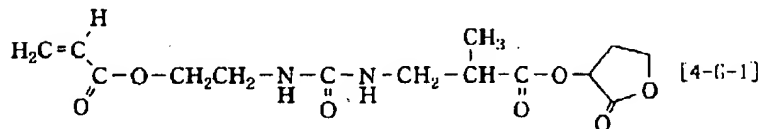
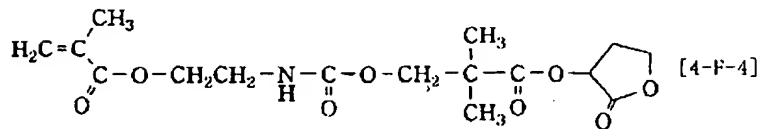
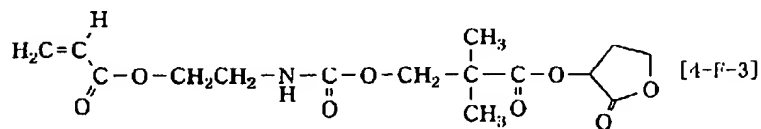
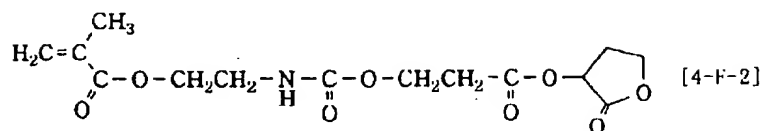
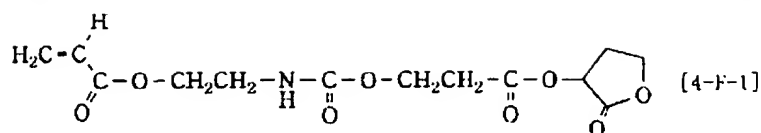
20

30



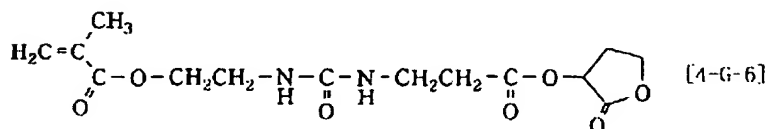
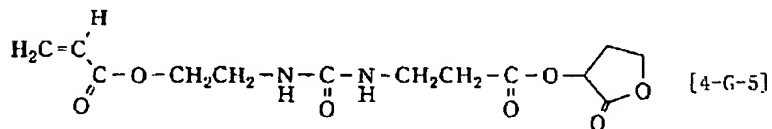
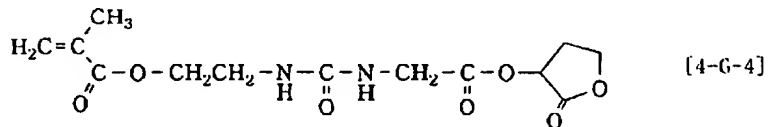
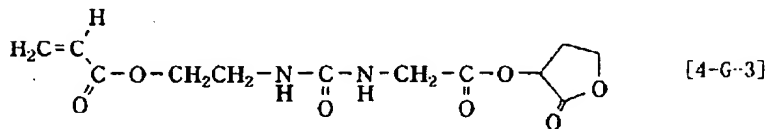
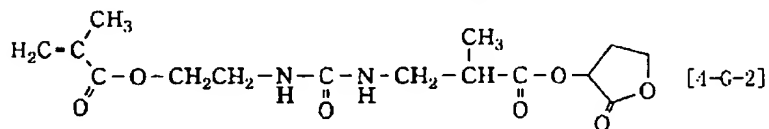


68



【 0 0 6 8 】

* * 【化 3 9】

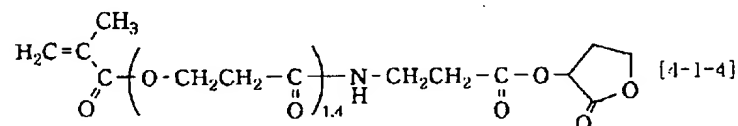
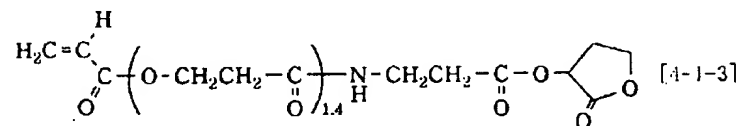
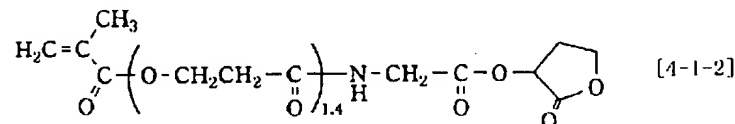
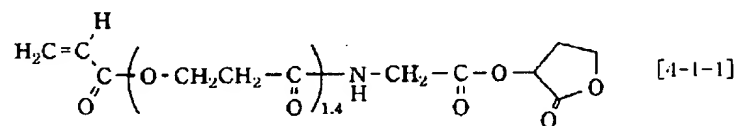
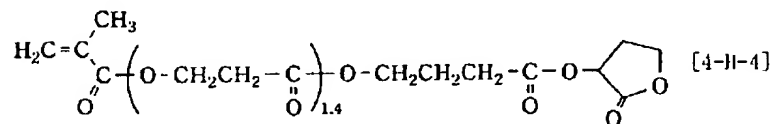
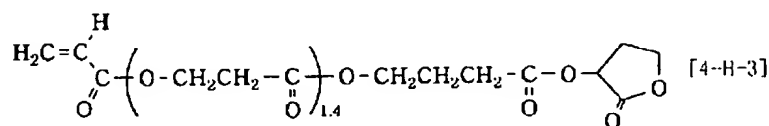
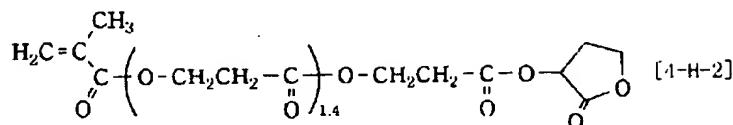
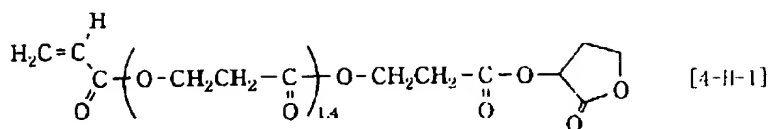


[0 0 6 9]

【化 4 0】

69

70



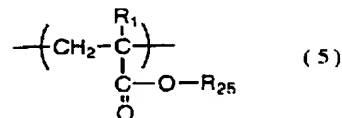
【0070】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂中の分子内に親水性基を有する単量体の含有量としては、全繰返し単位に対して、5モル%～97モル%が好ましく、より好ましくは10モル%～95モル%、さらに好ましくは20モル%～92モル%である。この親水性基を有する単量体の含有量が5モル%未満であると、この単量体の添加による効果が得られず、該含有量が97モル%を越えると感度低下を招く傾向になり好ましくない。

【0071】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂には、分子内に脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体が含まれてもよい。上記アルカリ可溶性樹脂中の脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体の含有量としては、上記分子内にアルカリ可溶性基を有する単量体及び／又は分子内に親水性基を有する単量体に含まれるものも含めた全ての繰返し単位に対して40モル%以下が好ましく、より好ましくは30モル%以下である。脂肪族環状炭化水素部位を有する単量体としては、下記一般式(5)又は(6)で示される繰返し単位に相当する単量体が挙げ

られる。

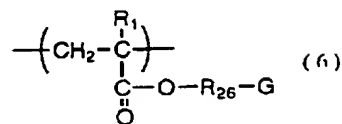
【0072】

【化41】



【0073】

40 【化42】

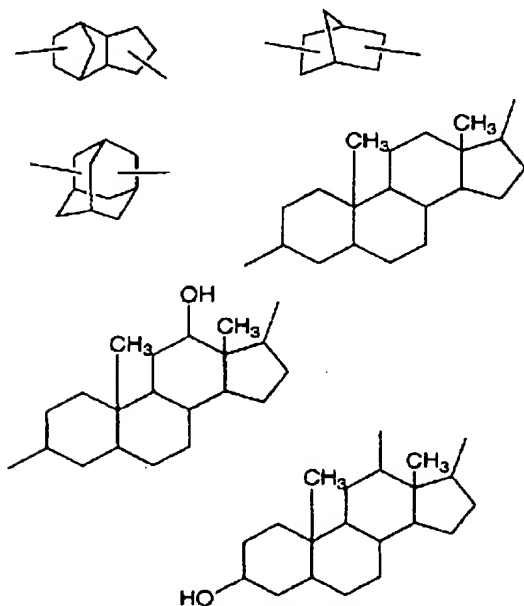


【0074】一般式(5)及び(6)中のR₁は前記と同義である。一般式(5)中のR₂₅は1価の脂肪族環状炭化水素基である。具体的には、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンニボキシ基、メンチル基、

イソメンチル基、ネオメンチル基等を挙げることができる。一般式(6)中、 R_{26} は2価の脂肪族環状炭化水素部位を有する連結基である。Gは、 $-\text{COOH}$ 、又は $-\text{OH}$ を表す。 R_{26} の連結基に含まれる脂肪族環状炭化水素部位としては、例えば以下のような構造を挙げることができる。

【0075】

【化43】



【0076】また、上記脂肪族環状炭化水素部位とエステル基、あるいは上記脂肪族環状炭化水素部位とG基をつなぐ R_{26} 内の連結基としては単結合でもよく、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基等の中から

【0077】このような樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。

【0078】このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ア릴化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0079】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキルアクリレート(例えば、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 n -オクチル、クロルエチル

アクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)；

【0080】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)メタクリレート(例えばヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

10 【0081】ア릴化合物、例えばア릴エステル類(例えば酢酸ア릴、カブロン酸ア릴、カブリン酸ア릴、ラウリン酸ア릴、パルミチン酸ア릴、ステアリン酸ア릴、安息香酸ア릴、アセト酢酸ア릴、乳酸ア릴など)、ア릴オキシエタノールなど；

20 【0082】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2,2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)；

30 【0083】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

40 【0084】イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えばジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど)又はモノアルキルエステル類；その他にも、アルカリ可溶性基を有する単量体および分子内に親水性基を有する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。上記のような更なる単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量は、アルカリ可溶性

基を有する単量体および分子内に親水性基を有する単量体の総モル数に対して 99 モル%以下が好ましく、より好ましくは 90 モル%以下、さらに好ましくは 30 モル%以下である。99 モル%を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0085】上記本発明に係わる樹脂の重量平均分子量は好ましくは、1,000~10,000 である。重量平均分子量が 1,000 未満では耐熱性やドライエッチング耐性が十分に得られない傾向になり余り好ましくなく、10,000 を越えると密着性の低下や、現像性の低下が見られるため余り好ましくない。

【0086】本発明に係わる樹脂は、アゾ化合物などを開始剤とするラジカル重合をはじめとする通常の方法により合成できる。本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、主として上記のようなアルカリ可溶性樹脂と酸分解性基含有樹脂と光酸発生剤を含む。上記のようなアルカリ可溶性樹脂の組成物全体中の添加量は、アルカリ可溶性樹脂と酸分解性基含有樹脂と光酸発生剤の全重量に対して 0.1~20 重量%であり、好ましくは 0.3~15 重量%である。ここで、アルカリ可溶性樹脂の添加量が 0.1 重量%未満であると、本発明の効果である密着性が十分に得られず好ましくない、また、20 重量%を越えると未露光部の膜べりや、プロファイルの劣化が見られるようになり好ましくない。

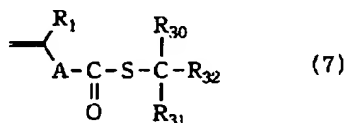
【0087】(B) 酸的作用により分解しアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸分解性基)を有する樹脂

(B) の樹脂において、酸分解性基としては、いずれのものでも用いることができるが、酸分解性基を有する単量体として具体的には下記①~⑤に示すものが挙げられる。

①下記一般式(7)で示される単量体

【0088】

【化44】



【0089】式中、R₁、Aは前記と同義である。

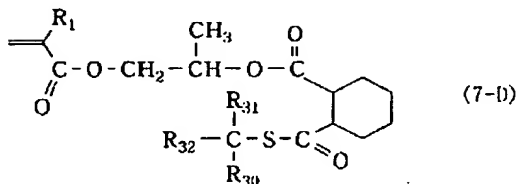
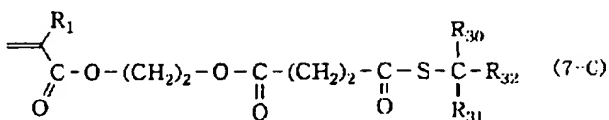
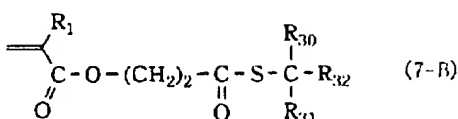
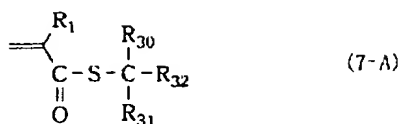
R₃₀~R₃₂: 各々、アルキル基を表し、R₃₀~R₃₂のうち2つが互いに結合して環を形成してもよい。R₃₀~R₃₂のアルキル基としては同一でも異なってもよく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。R₃₀~R₃₂のうち二つが結合して形成する環としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0090】本発明における一般式(7)で表される単量体の中で、以下の一般式で表される化合物が好まし

い。

【0091】

【化45】



【0092】式中、R₁、R₃₀~R₃₂は上記式(7)中のものと各々同義である。本発明における一般式(7)で表される単量体の具体例を以下に挙げるが、本発明の内容が、これらに限定されるものではない。

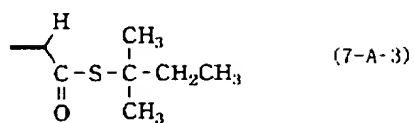
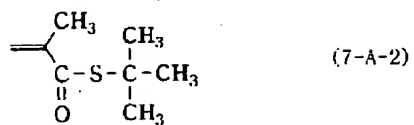
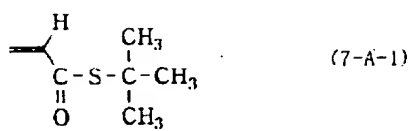
【0093】

【化46】

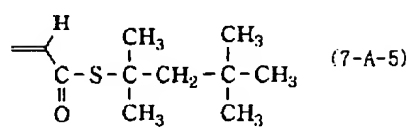
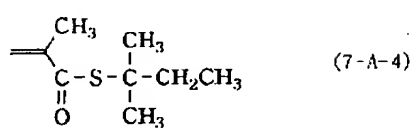
75

【 0 0 9 4 】

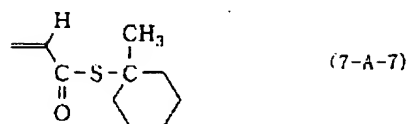
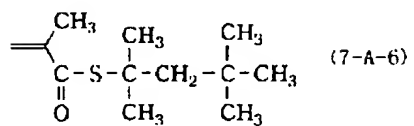
【 化 4 7 】



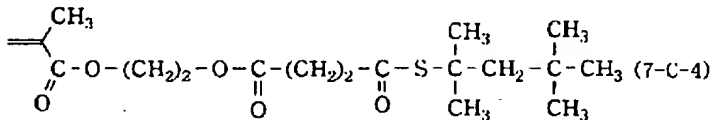
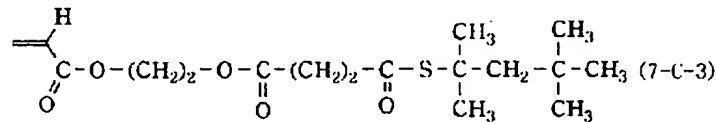
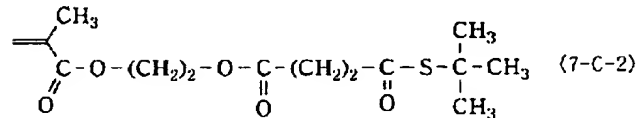
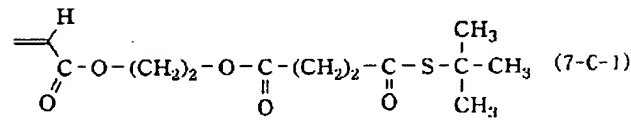
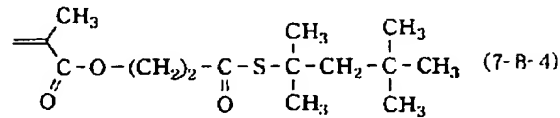
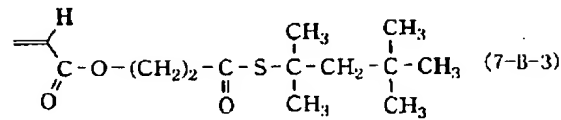
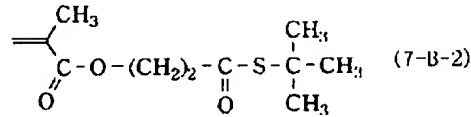
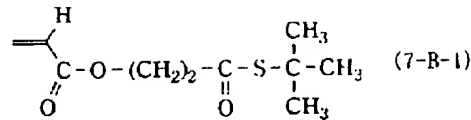
10



20

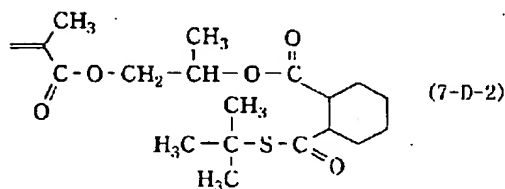
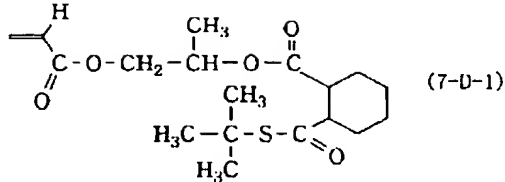


30



【0095】

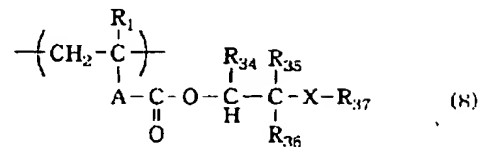
【化48】



【0096】②下記一般式(8)で示される繰り返し単位

【0097】

【化49】



【0098】(式(8)中、 R_1 、 A は前記と同義である。 R_{34} は水素原子、アルキル基またはシクロアルキル基を表す。 R_{35} 、 R_{36} は、同じでも異なってもよく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基又は $-\text{X}-\text{R}_{37}$ を表し、 R_{35} と R_{36} が結合して環を形成してもよい。 R_{37} は、水素原子、アルキル基又はシクロアルキル基を表し、 R_{37} と R_{35} または R_{36} とが結合して環を形成してもよい。 X は酸素原子または硫黄原子を表す。)

【0099】一般式(8)中の $\text{R}_{34} \sim \text{R}_{36}$ が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。シ

クロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。

【0100】R₃₇のアルキル基としては、炭素数1～8個のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個のアルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を挙げることができる。

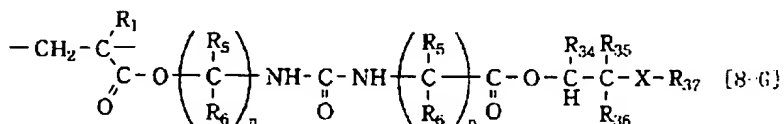
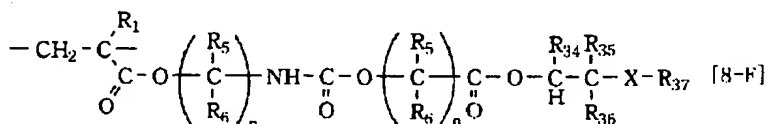
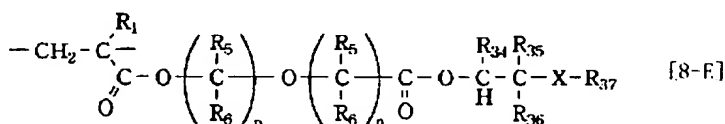
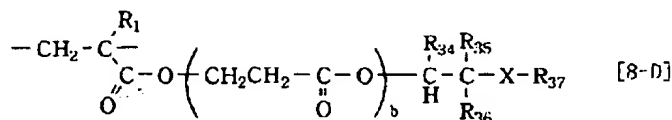
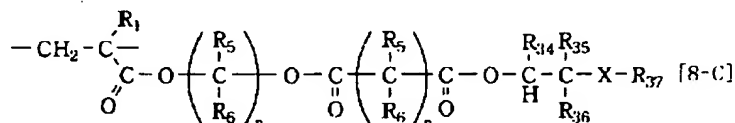
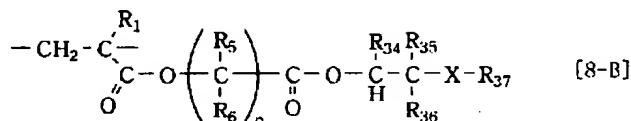
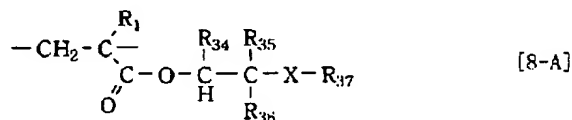
シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができ、好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げる*

*ことができる。R₃₅とR₃₆、又はR₃₇とR₃₅あるいはR₃₆は、互いにアルキレン鎖により連結して環を形成してもよい。そのような環としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。Xとしては、詳細は不明であるが、硫黄原子が好ましい。

【0101】以下に一般式(8)で示される繰り返し構造単位の内好ましいものとしては、一般式(8-A)～(8-K)で表される繰り返し構造単位を挙げることができる。

【0102】

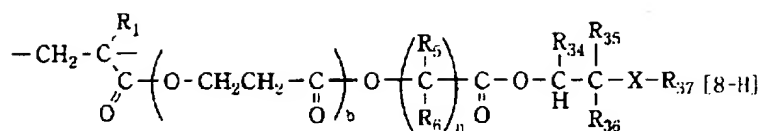
【化50】



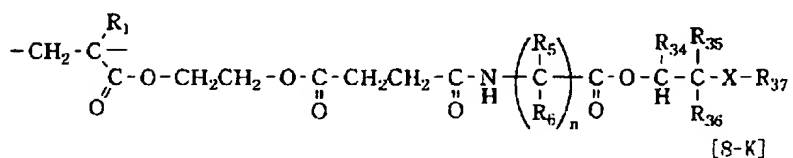
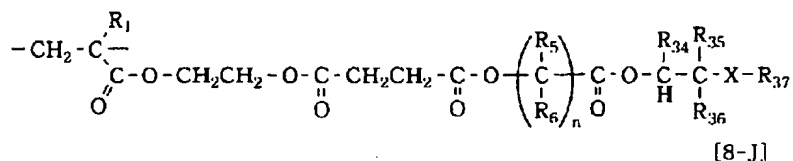
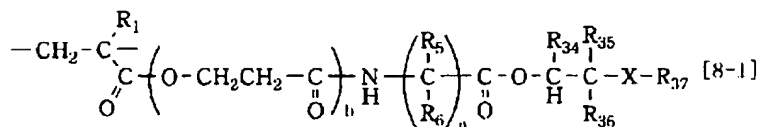
【0103】

【化51】

81



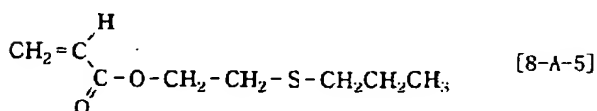
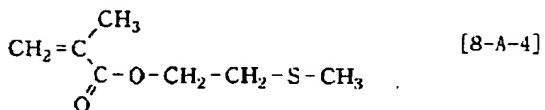
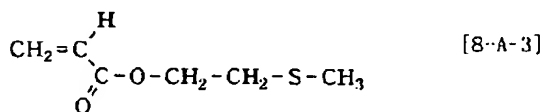
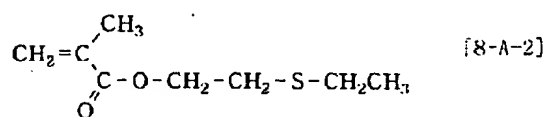
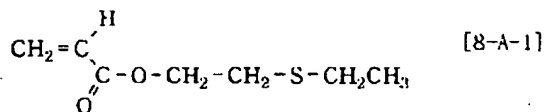
82



【0104】上記一般式において、 R_1 、 R_5 、 R_6 、 $\text{R}_{34} \sim \text{R}_{37}$ 、 X 、 n は、各々上記と同義である。 b は1～3の数を表す。以下に一般式(8)で示される繰り返し構造単位に相当する単量体の具体例を示す。ただし、これらは本発明の内容を限定するものではない。

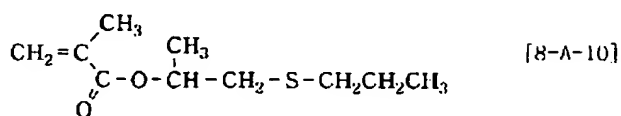
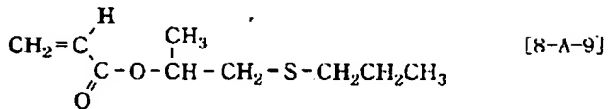
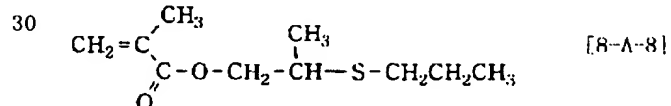
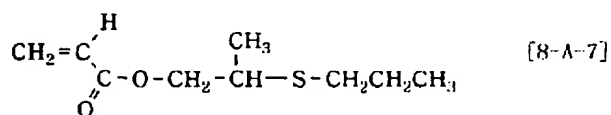
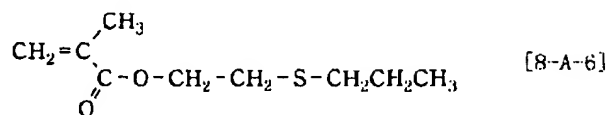
【0105】

【化52】



【0106】

【化53】

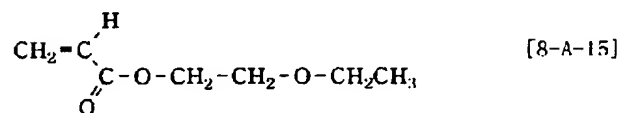
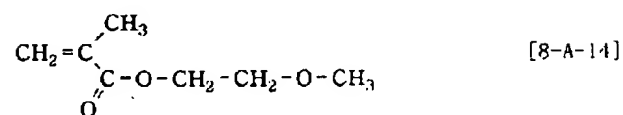
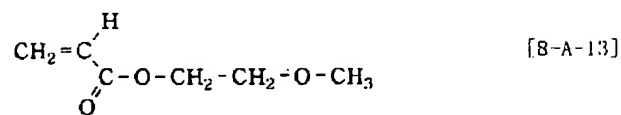
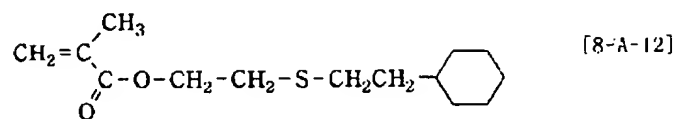
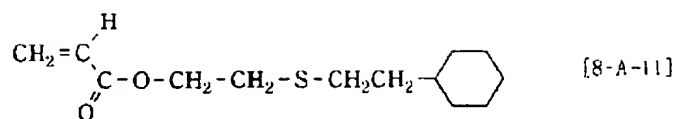


【0107】

【化54】

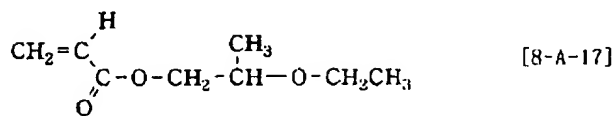
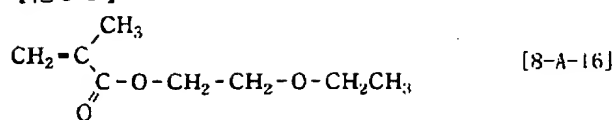
83

84

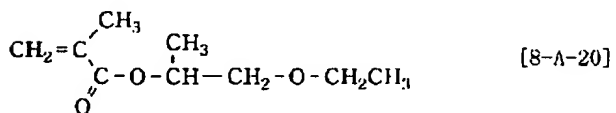
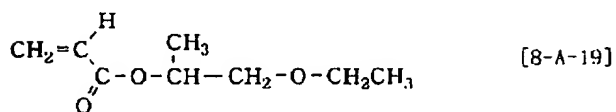
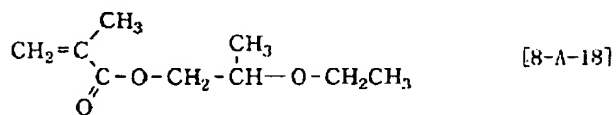


【0108】

【化55】



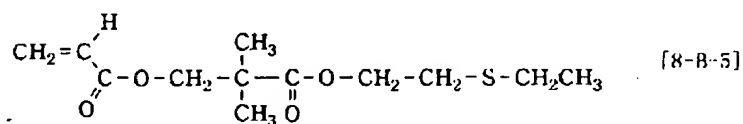
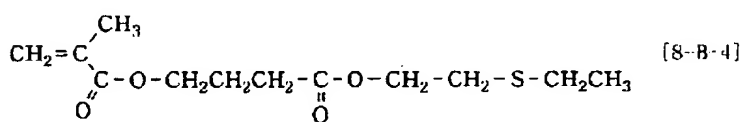
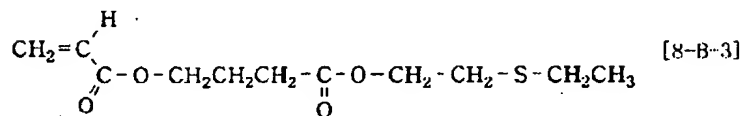
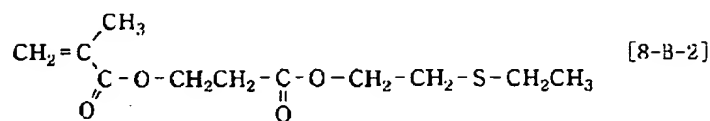
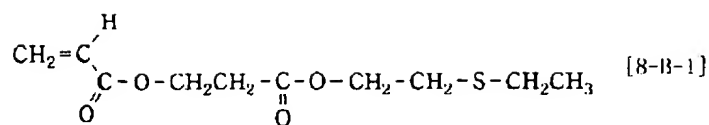
30



40

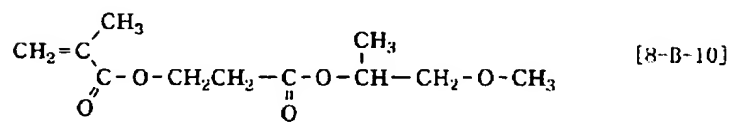
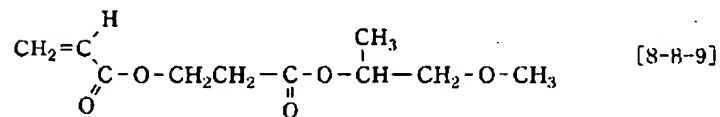
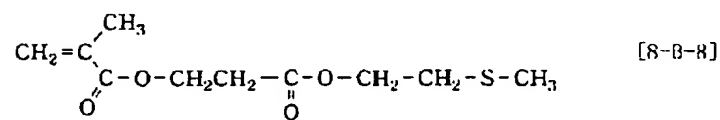
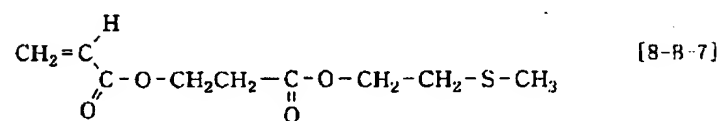
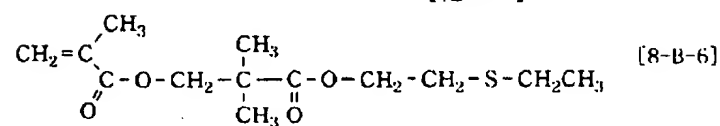
85

86



【0110】

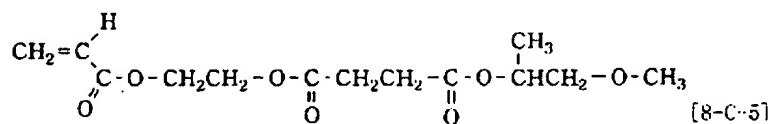
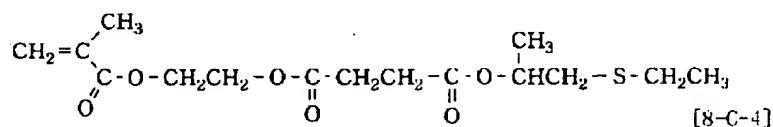
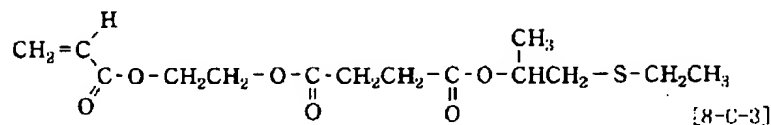
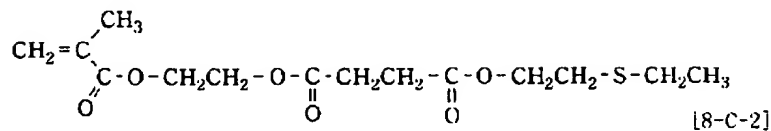
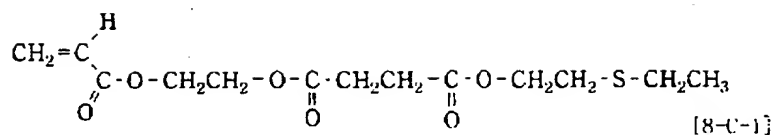
* * 【化57】



【0111】

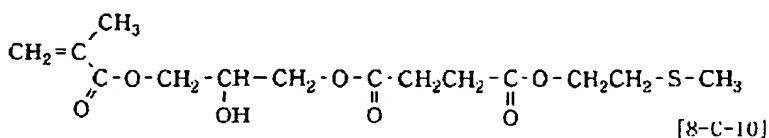
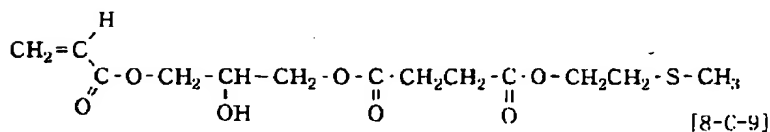
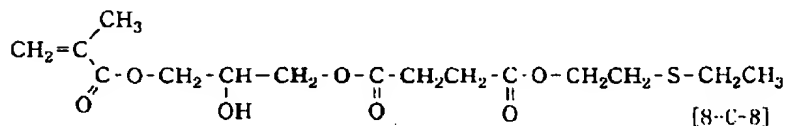
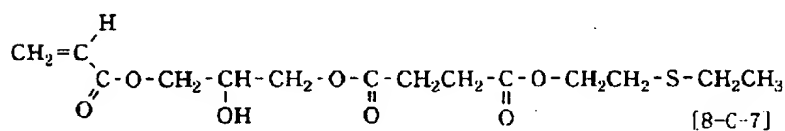
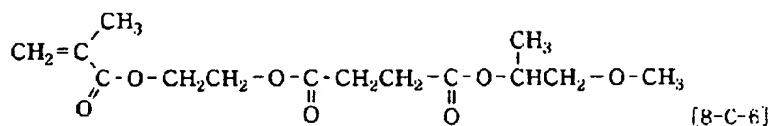
【化58】

88



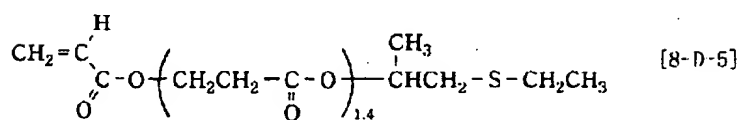
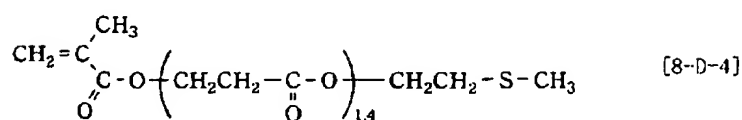
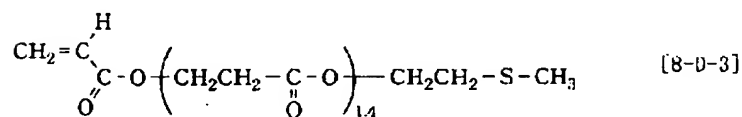
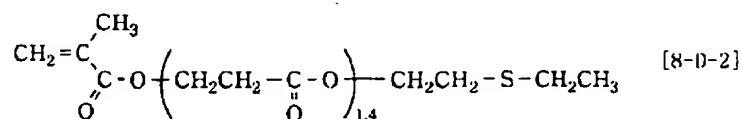
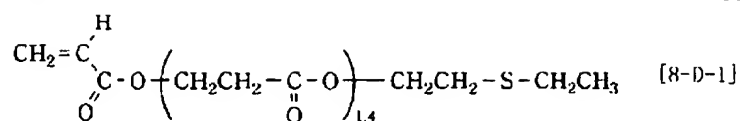
【0 1 1 2】

* * 【化59】



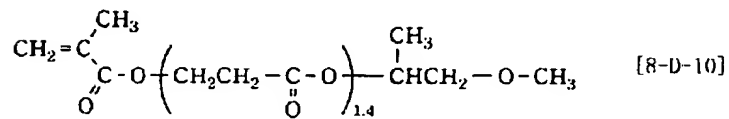
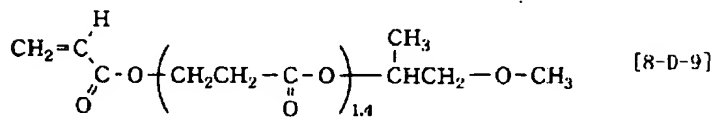
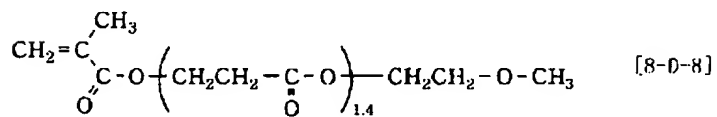
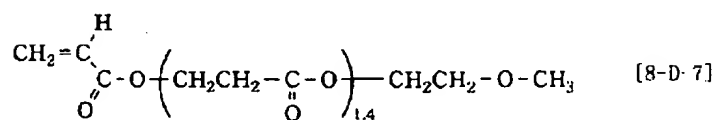
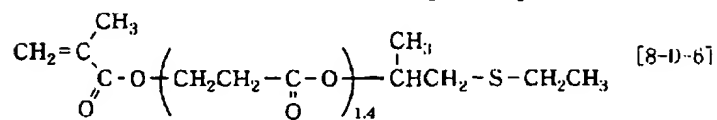
[0 1 1 3]

【化60】



【0114】

* * 【化61】

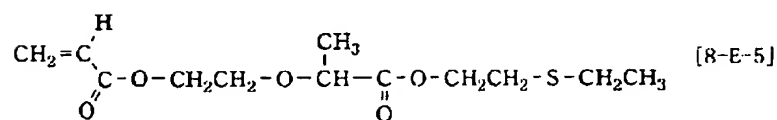
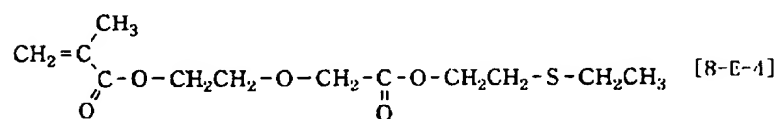
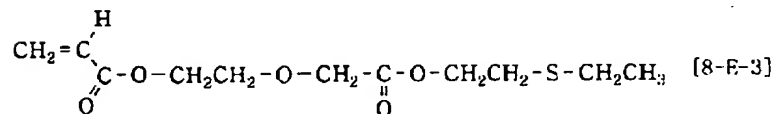
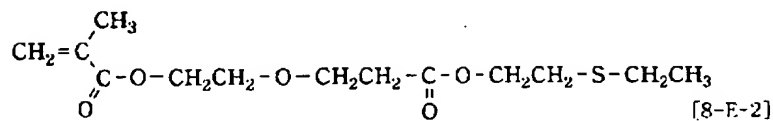
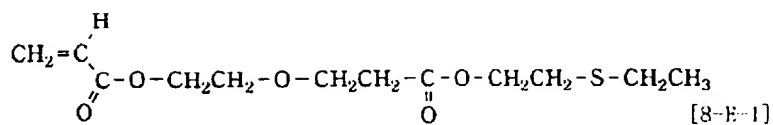


【0115】

【化62】

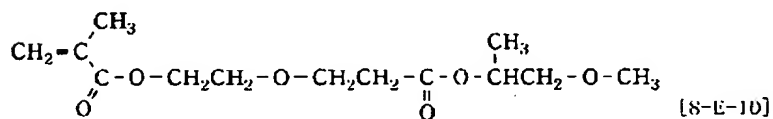
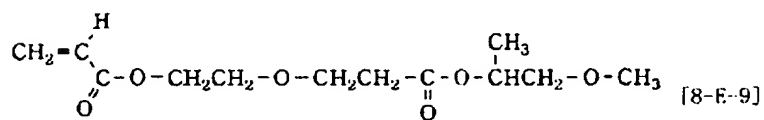
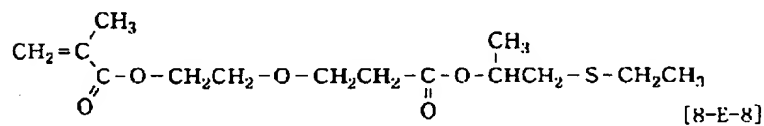
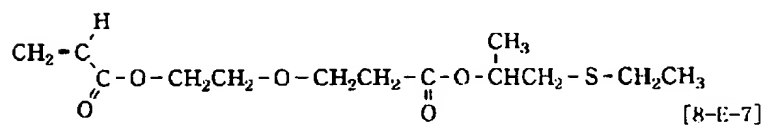
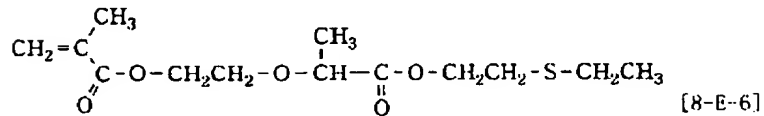
91

92



【 0 1 1 6 】

* * 【化 6 3】



【 0 1 1 7 】

【化 6 4】

94

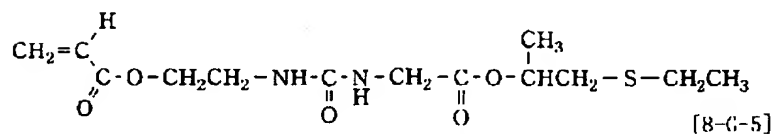
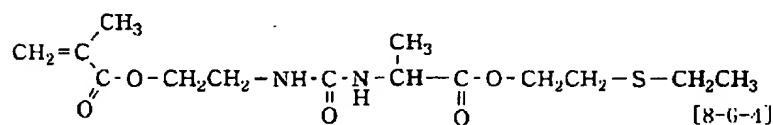
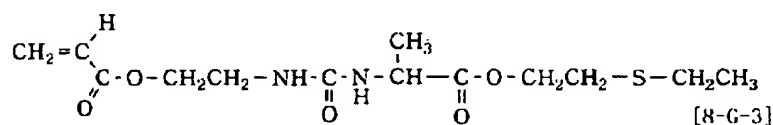
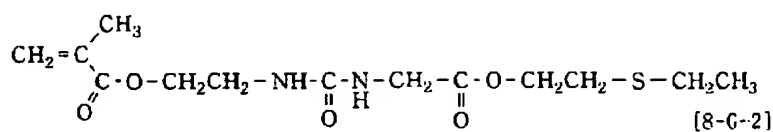
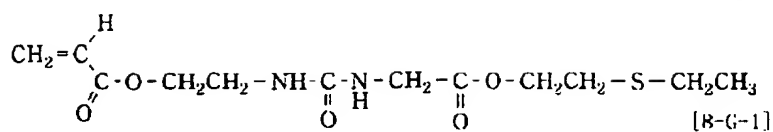


* * 【化 6 5】



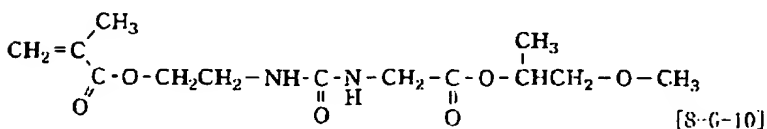
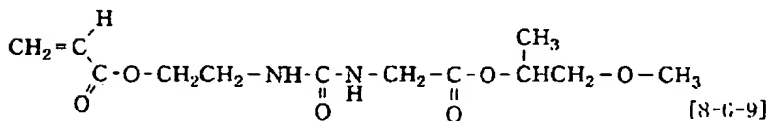
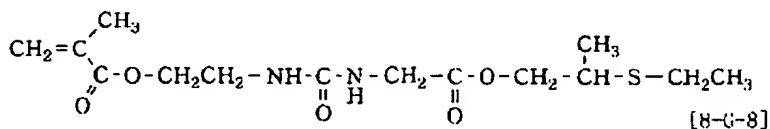
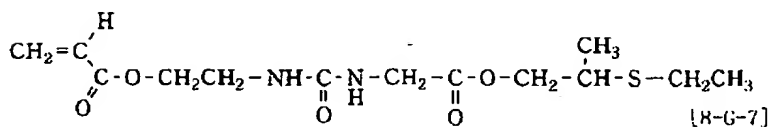
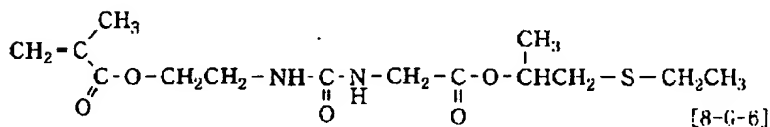
【化 6 6】

96



【 0 1 2 0 】

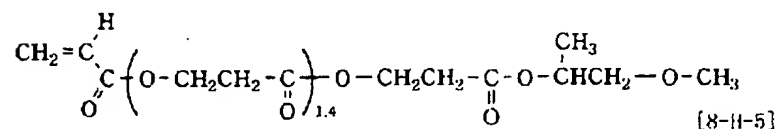
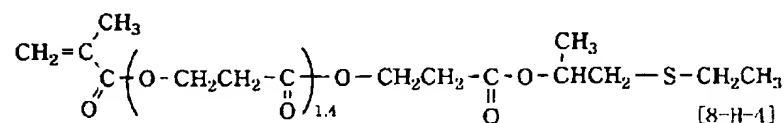
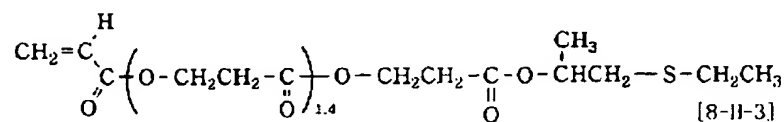
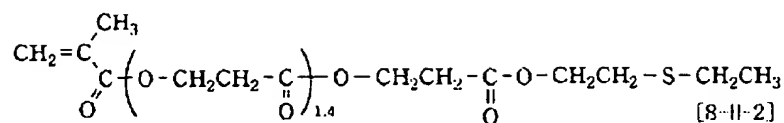
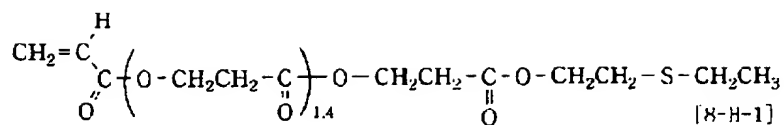
* * 【化67】



[0 1 2 1]

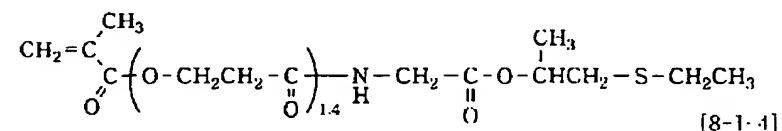
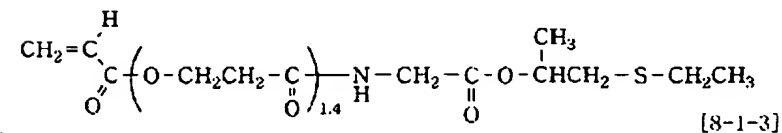
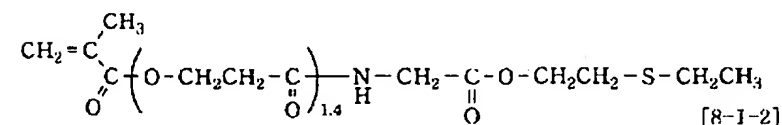
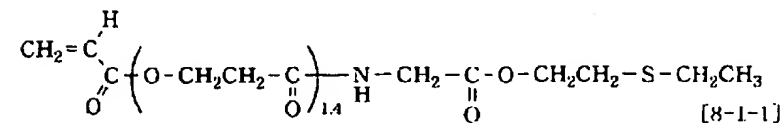
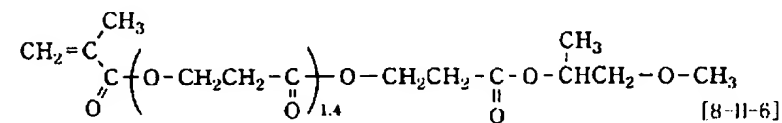
【化68】

98



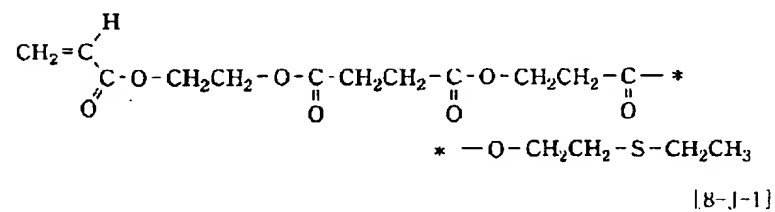
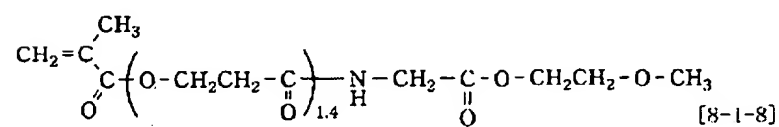
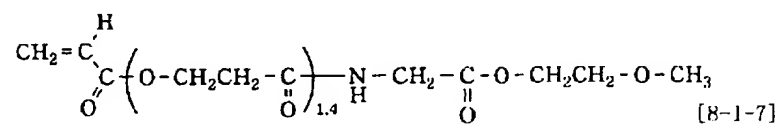
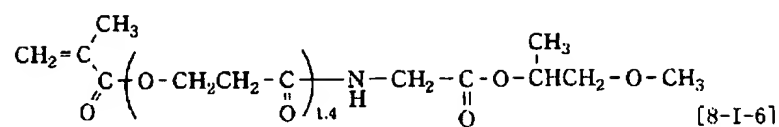
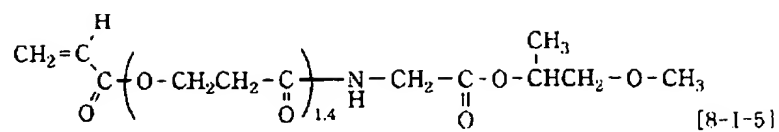
【 0 1 2 2 】

* * 【化69】



[0 1 2 3]

【化 7 0】



【0124】

【化71】



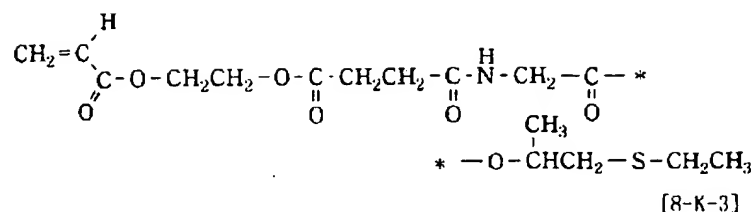
【化 7 2】

104

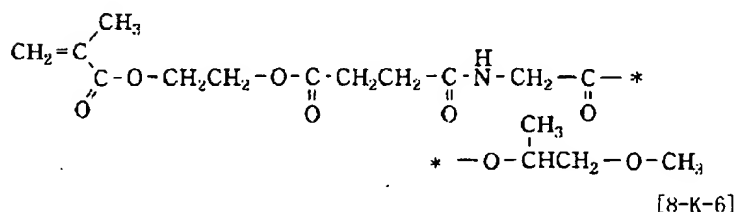
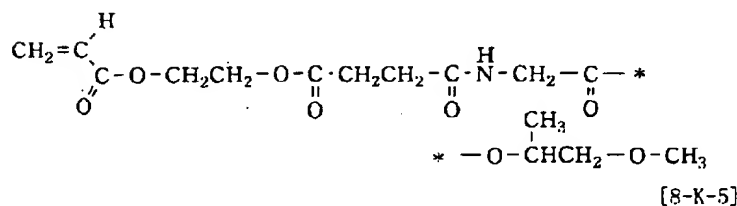
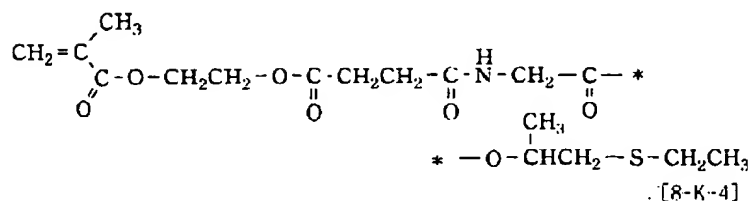


【化 7.3】

105



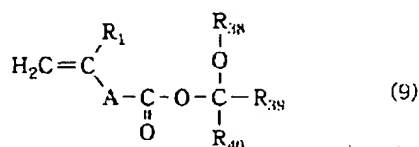
106



【0127】③下記一般式(9)で表される単量体

【0128】

【化74】



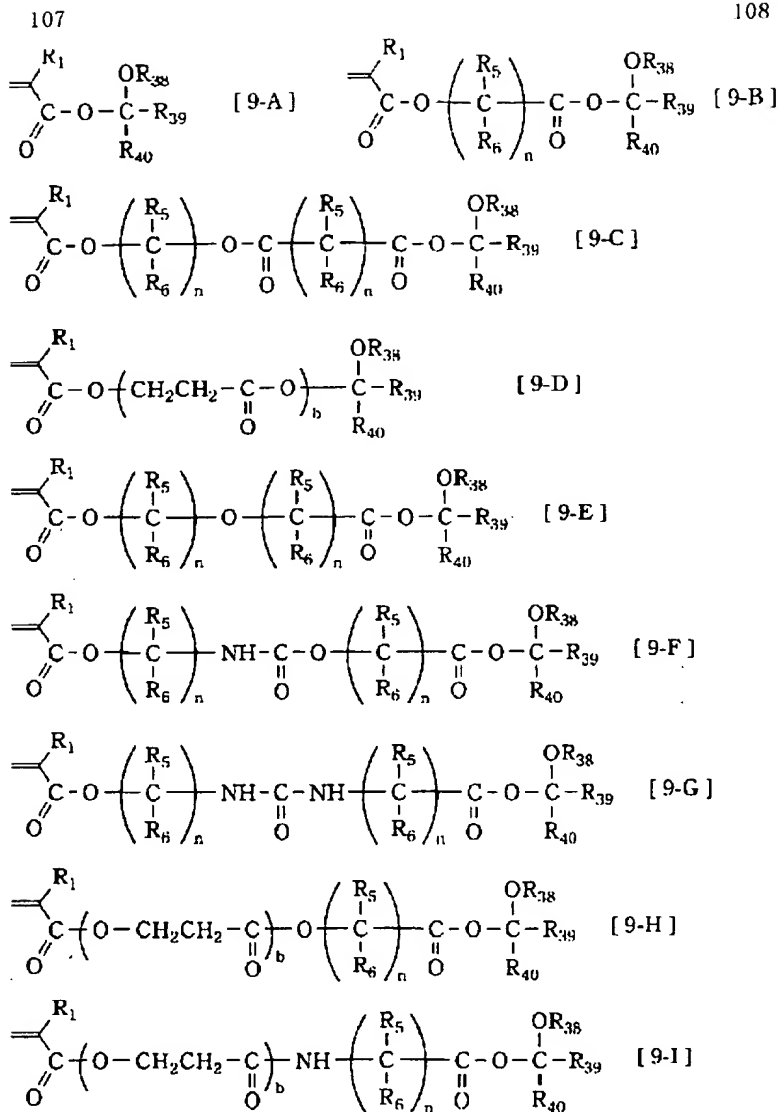
【0129】(式中、 R_1 、 A は前記と同義である。 R_{38} はアルキル基、環状アルキル基、又は置換アルキル基を表す。 R_{39} 、 R_{40} は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表すが、 R_{39} と R_{40} のうち少なくとも1つは水素原子である。 R_{38} と R_{39} あるいは R_{40} とが結合して環を形成してもよい。一般式(9)中の R_{38} のアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。 R_{39} 、 R_{40} が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル

基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。 R_{38} の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。

【0130】 R_{38} の置換アルキル基としては、上記アルキル基に、置換基として水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を有するものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。 R_{38} と R_{39} あるいは R_{40} のうち二つが結合して酸素原子とともに形成する環としては、例えば、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。以下に一般式(9)で示される単量体の内好ましいものとして、一般式(9-A)~(9-K)で表される単量体を挙げることができる。

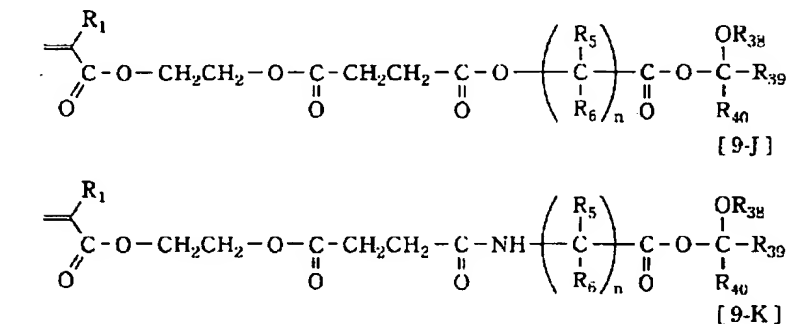
【0131】

【化75】



【0132】

* * 【化76】

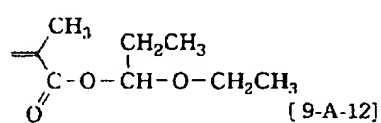
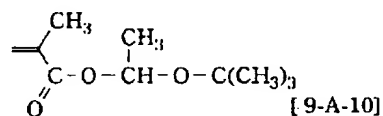
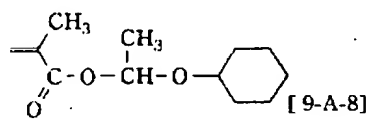
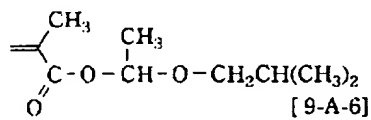
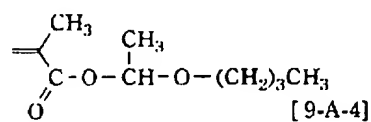
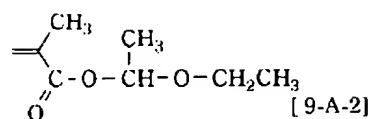
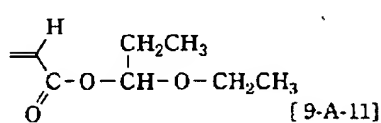
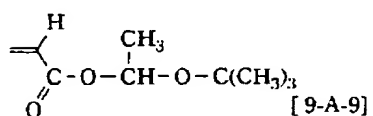
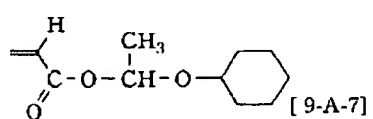
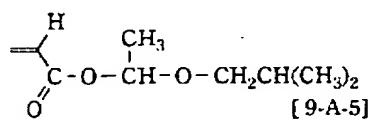
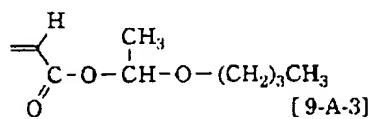
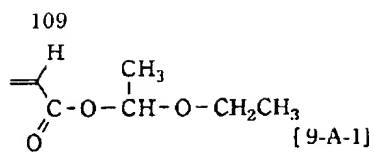


【0133】上記一般式において、 R_1 、 $R_{38} \sim R_{40}$ 、 R_5 、 R_6 、 n 、 b は、各々上記と同義である。以下に一般式(9)で示される単量体の具体例を示す。ただ

し、これらは本発明の内容を限定するものではない。

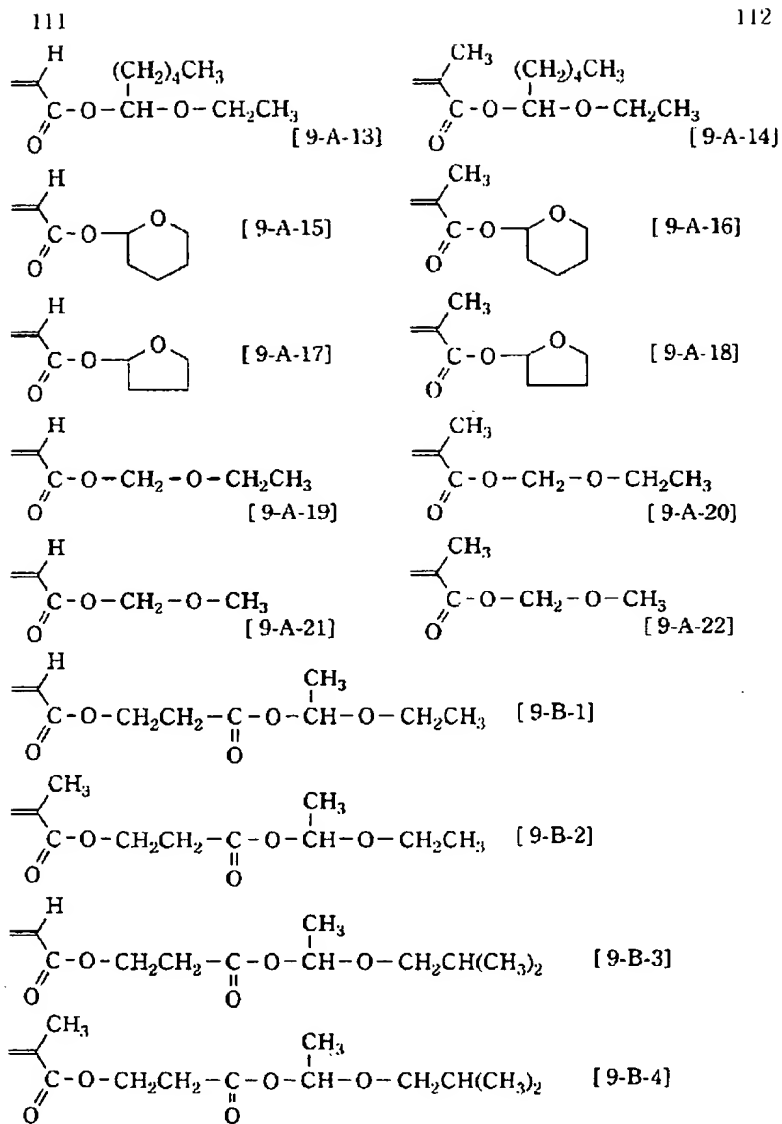
【0134】

【化77】

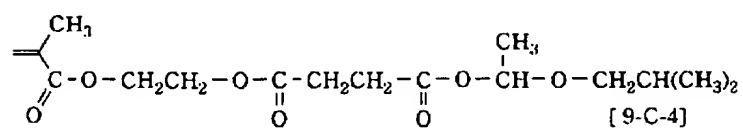
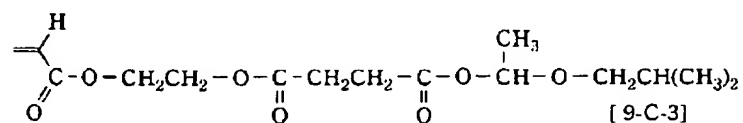
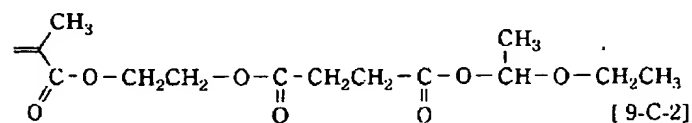
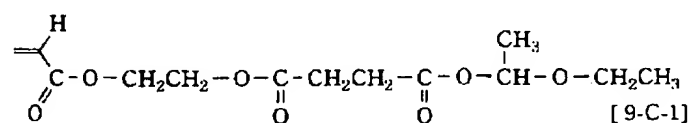
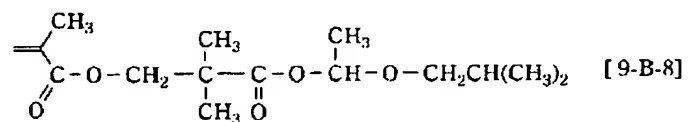
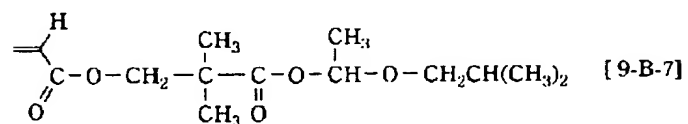
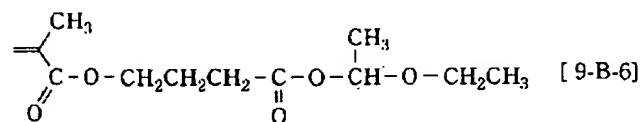
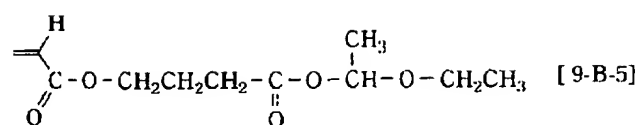


【0 1 3 5】

【化 7 8】



113



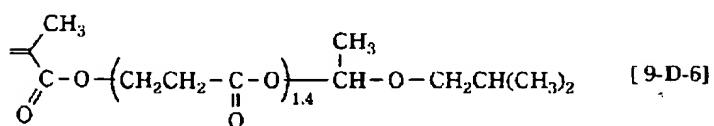
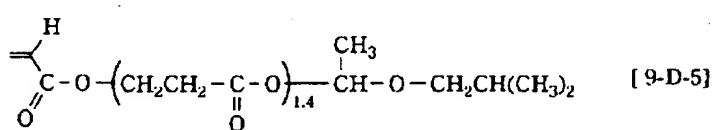
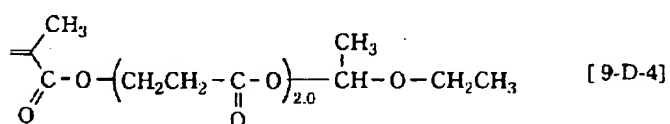
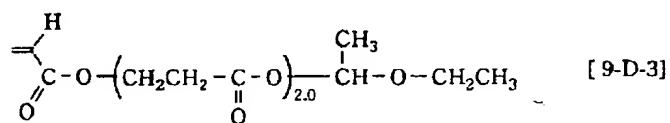
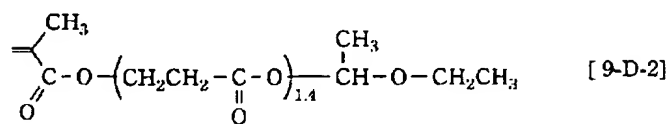
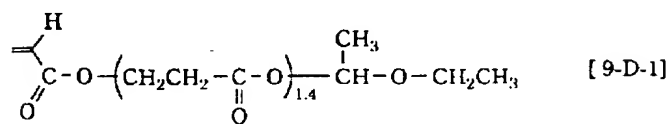
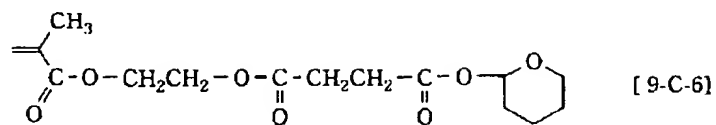
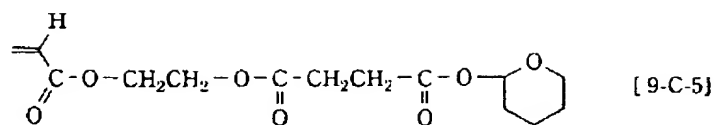
【 0 1 3 7 】

【 化 8 0 】

114

115

116

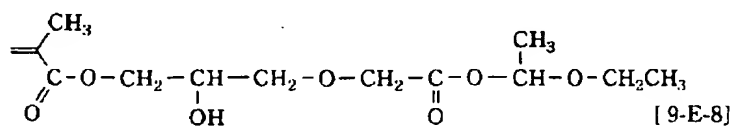
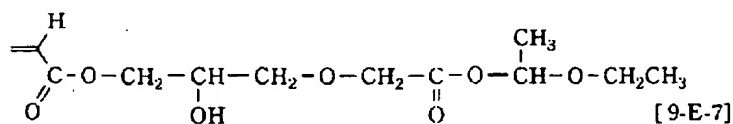
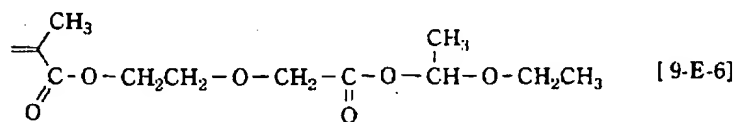
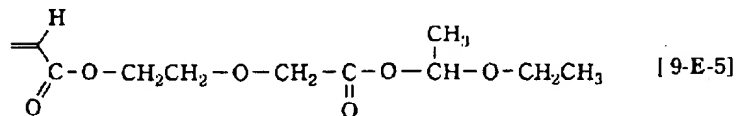
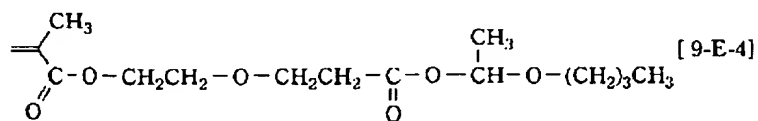
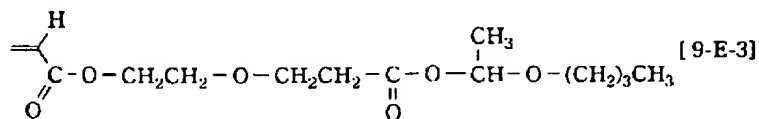
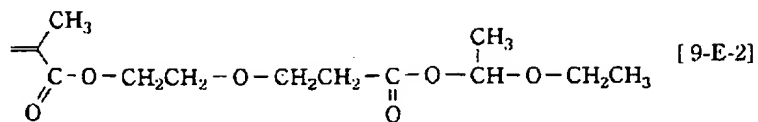
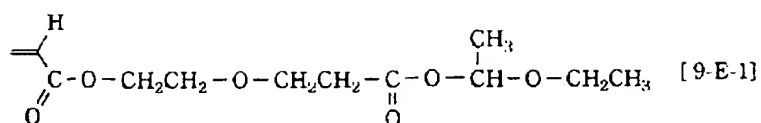


【0138】

【化81】

117

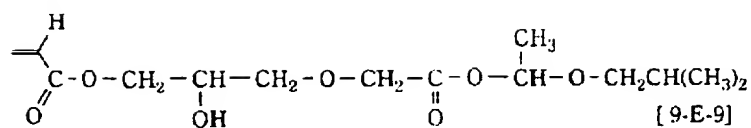
118



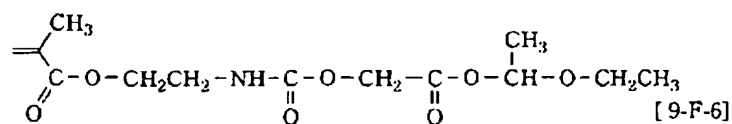
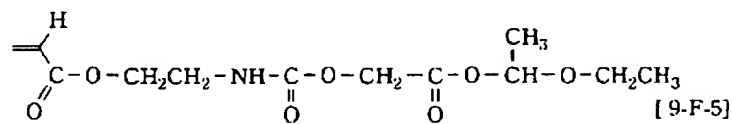
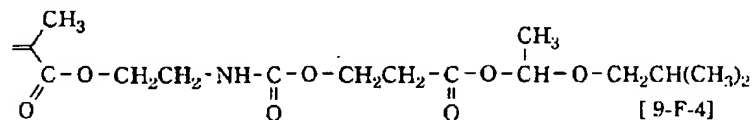
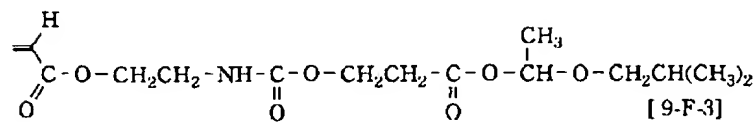
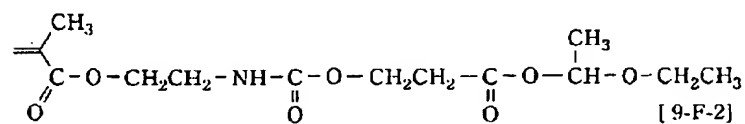
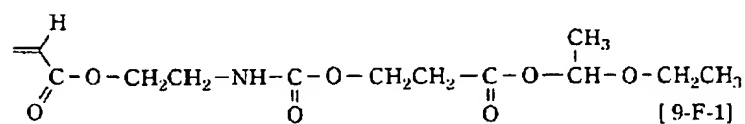
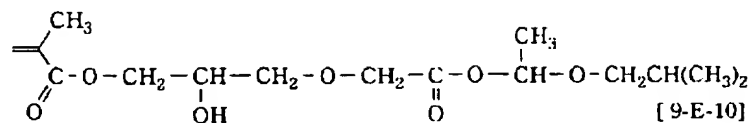
【0 1 3 9】

30 【化 8 2】

119



120

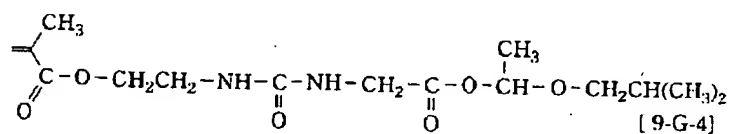
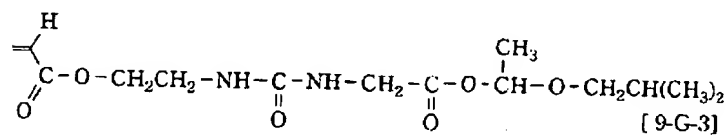
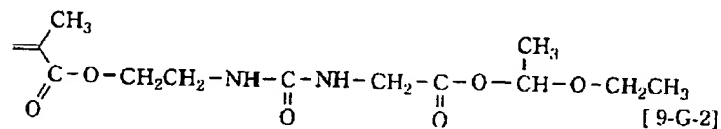
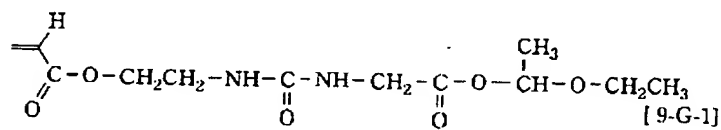
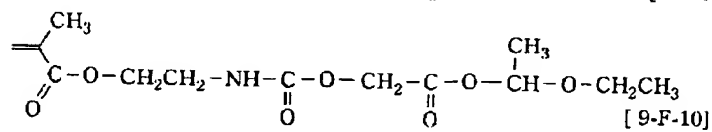
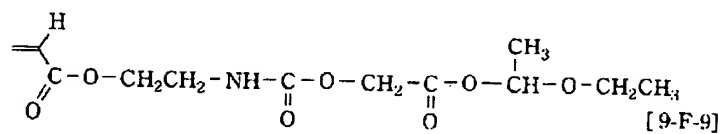
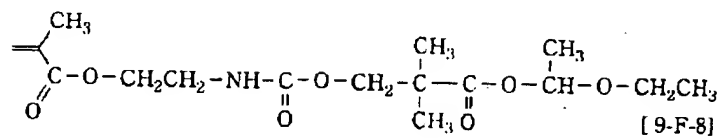
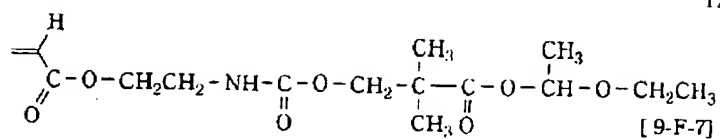


【 0 1 4 0 】

【 化 8 3 】

121

122

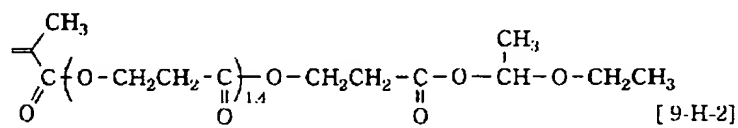
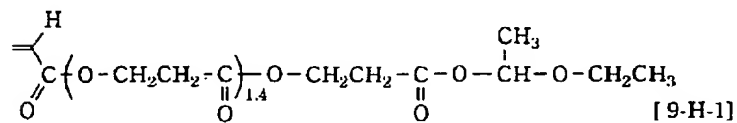
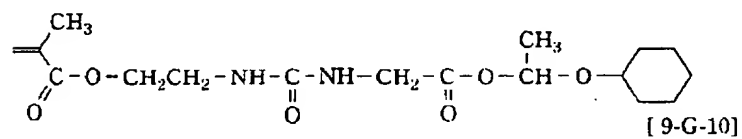
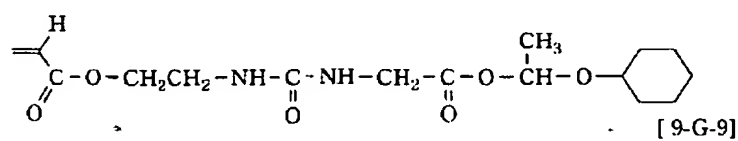
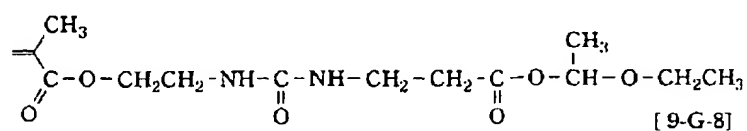
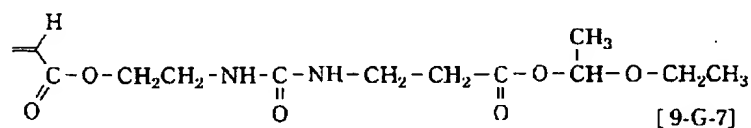
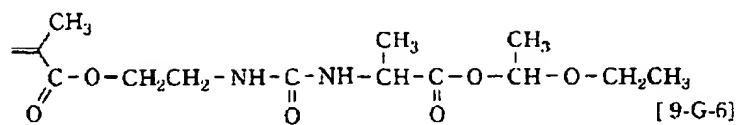
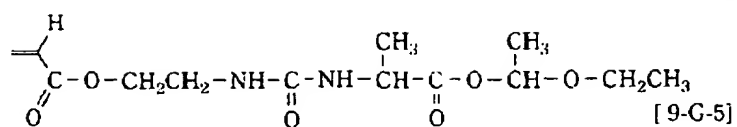


【 0 1 4 1 】

【 化 8 4 】

123

124

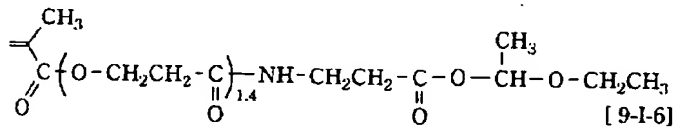
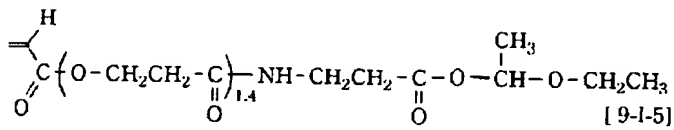
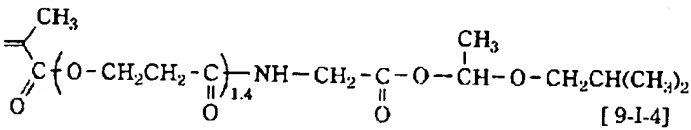
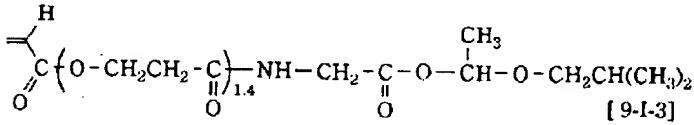
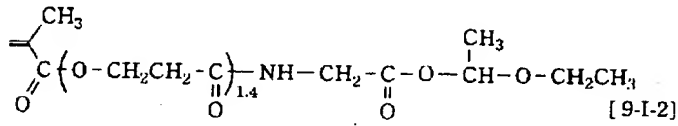
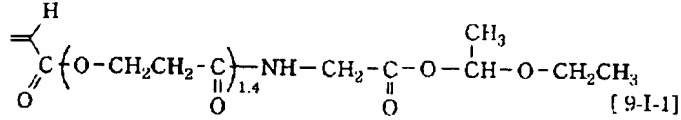
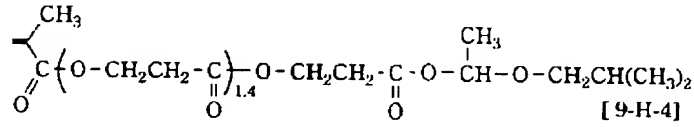
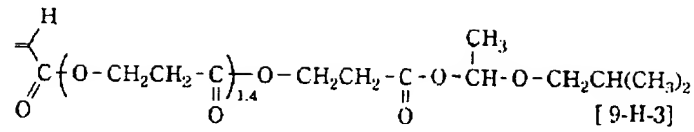


【 0 1 4 2 】

【 化 8 5 】

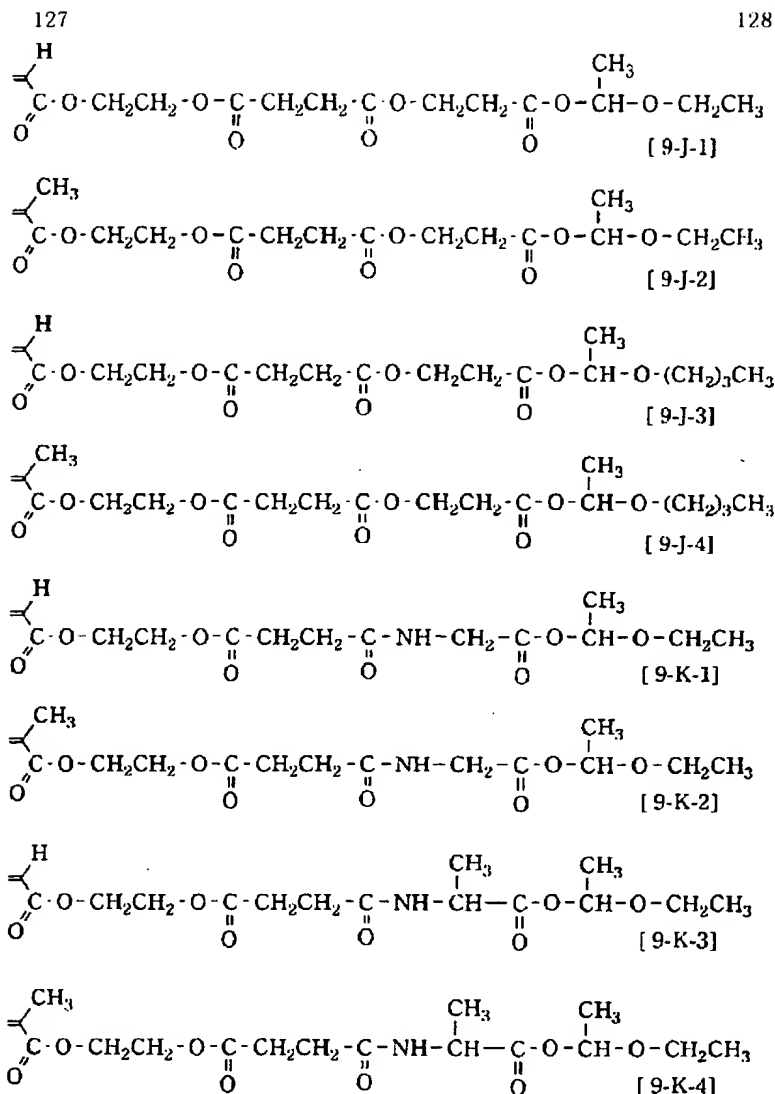
125

126



【0143】

【化86】

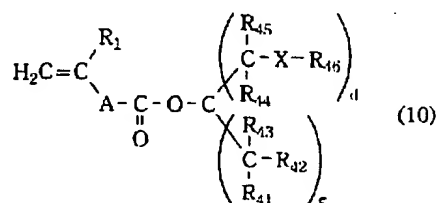


【0144】上記一般式(9)で示される単量体の具体例のうち、[9-A-15]、[9-A-16]等のような環状アセタールエステルは好ましくなく、これら以外のものが好ましい。

【0145】④下記一般式(10)で示される単量体

【0146】

【化87】



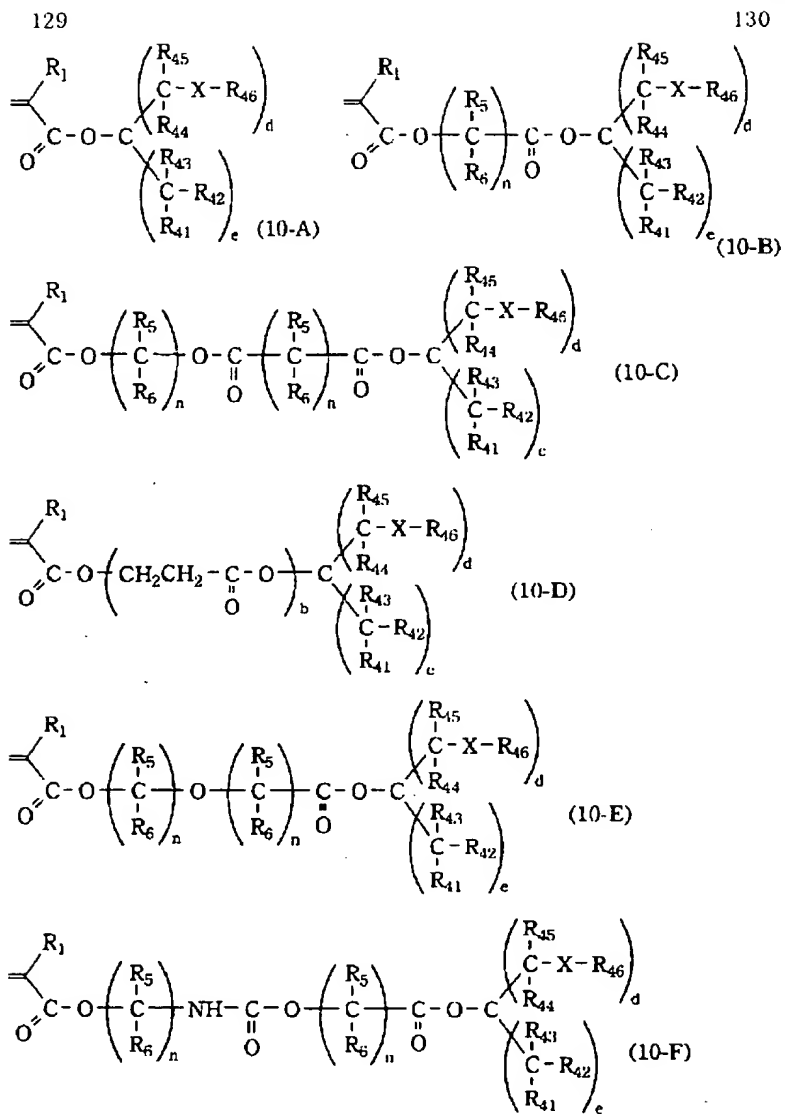
【0147】式(10)中、 R_1 、 A は前記と同義である。 $\text{R}_{41} \sim \text{R}_{43}$ は同じでも異なってもよく水素原子又はアルキル基を表す。また、 R_{44} 及び R_{45} は同じでも異な

ってもよく水素原子、アルキル基又は $-\text{X}-\text{R}_{46}$ 基を表し、 R_{46} は水素原子又はアルキル基で、 X は、酸素原子又は硫黄原子である。 d は1、2又は3、 e は、0、1又は2、 d と e の和は3を表す。

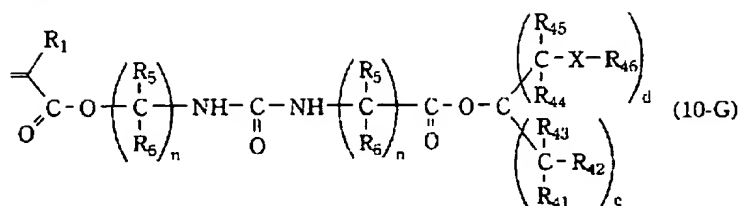
$\text{R}_{41} \sim \text{R}_{46}$ が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。一般式(10)で示される単量体の内好ましいものとしては、以下の一般式[10-A]～[10-K]で表される単量体を挙げる事ができる。

【0148】

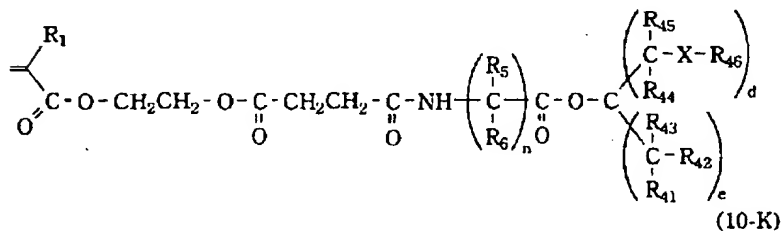
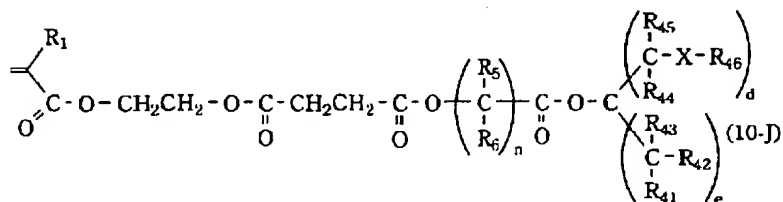
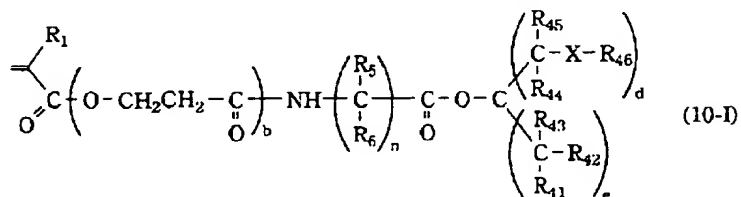
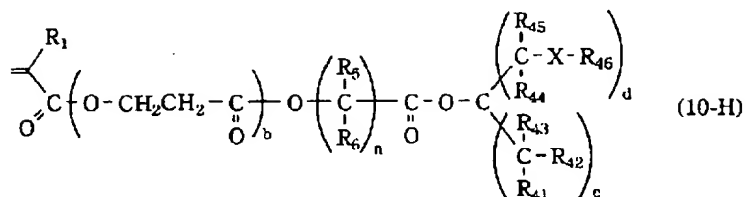
【化88】



131



132

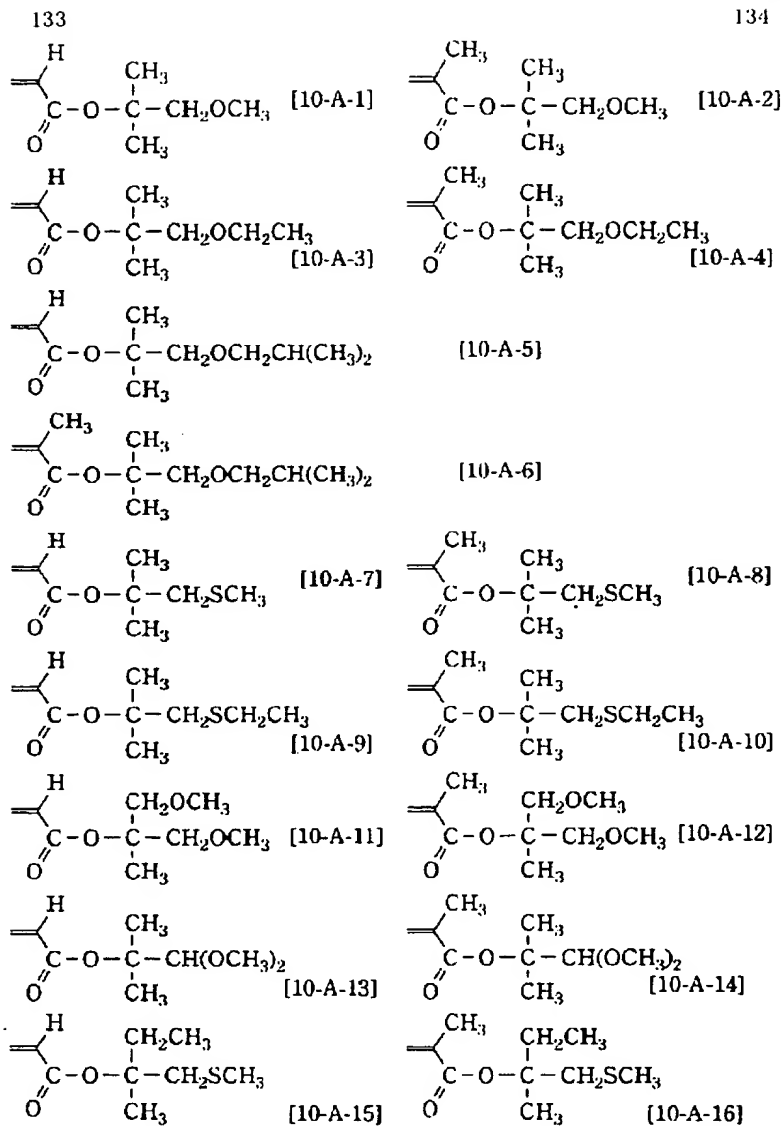


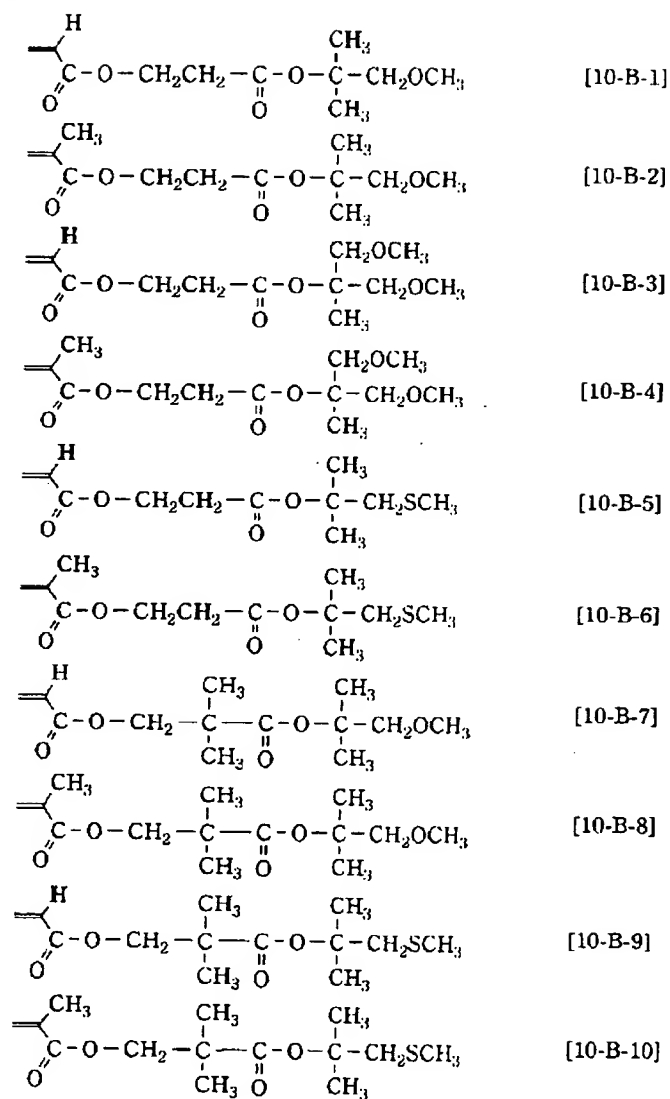
【0150】上記一般式において、X、R₄₁～R₄₆、R₆、R₆、d、e、nは、各々上記と同義である。bは1～3の数を表す。以下に一般式(10)で示される単量体の具体例を示す。ただし、これらは本発明の内容を

限定するものではない。

【0151】

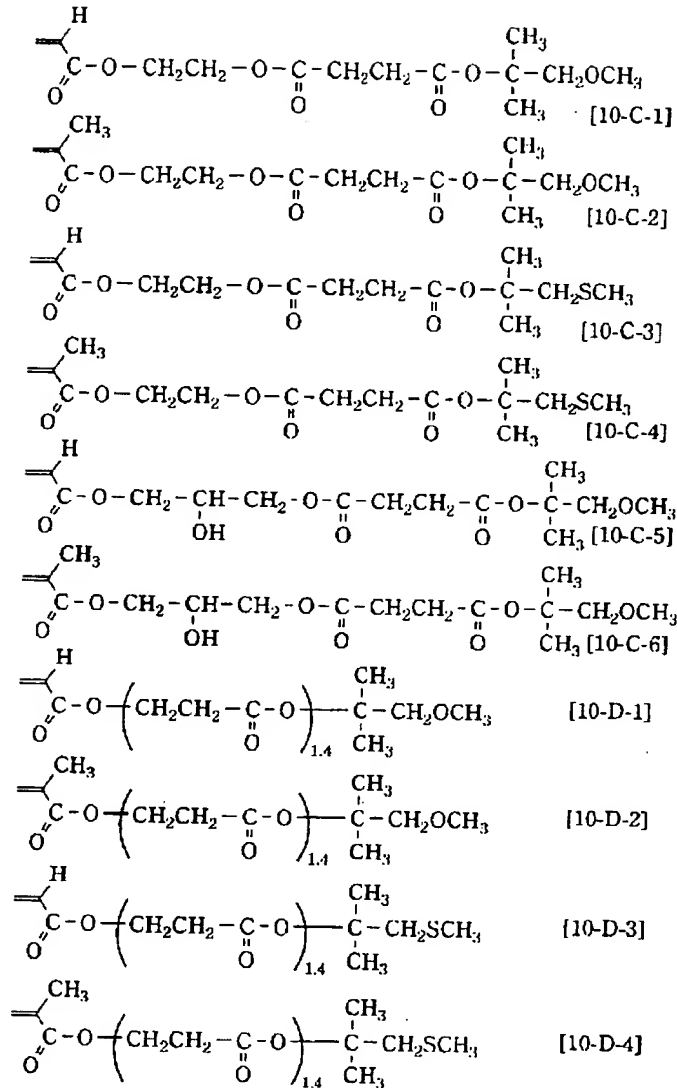
【化90】





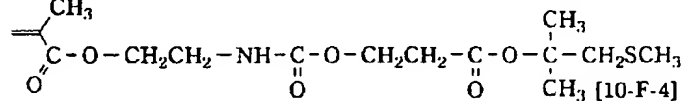
【 0 1 5 3 】

【 化 9 2 】



【0154】

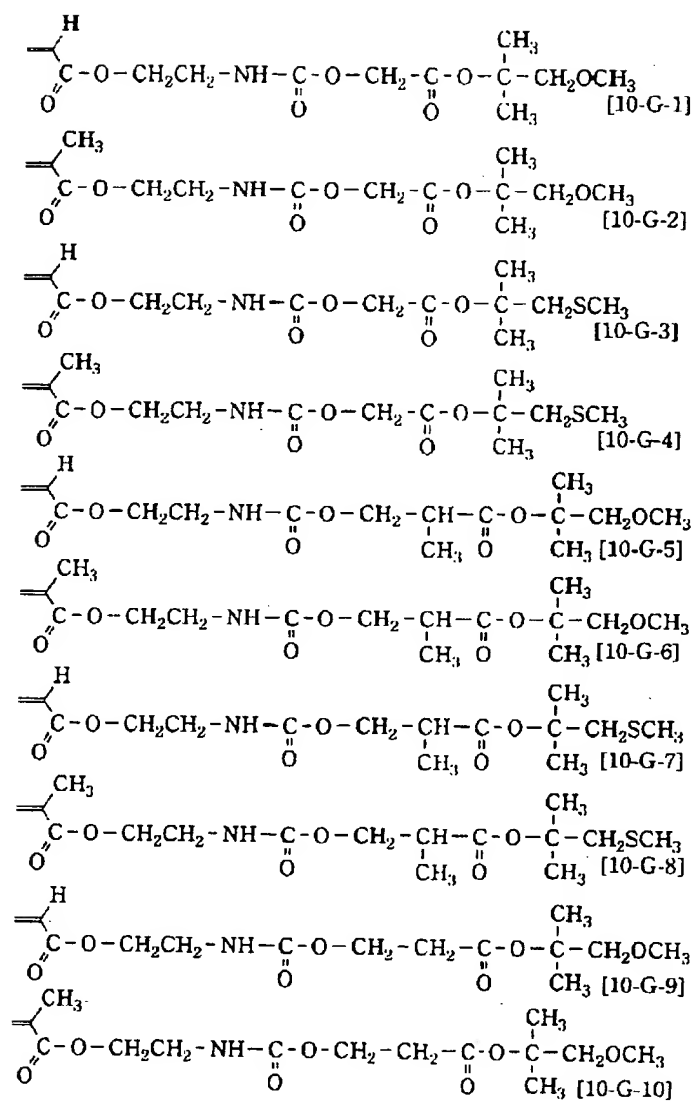
【化93】



【化 9 4】

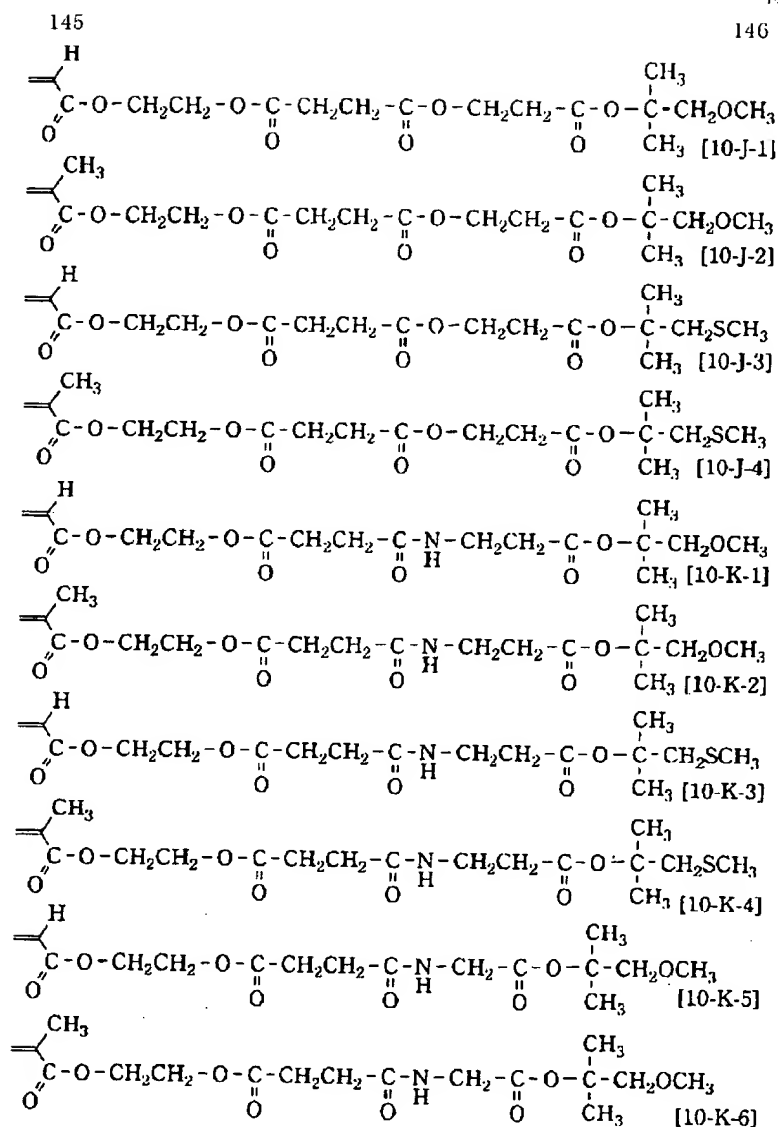
141

142



【0156】

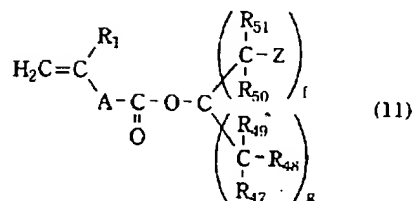
【化95】



【0158】⑤下記一般式(11)で示される単量体

【0159】

【化97】



【0160】式(10)中、 R_1 、 A は前記と同義である。 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{49}$ は同じでも異なってもよく水素原子又はアルキル基を表す。また、 R_{50} 及び R_{51} は同じでも異なってもよく水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を表し、 Z は、ハロゲン原子である。 f は1、2又は3、 g

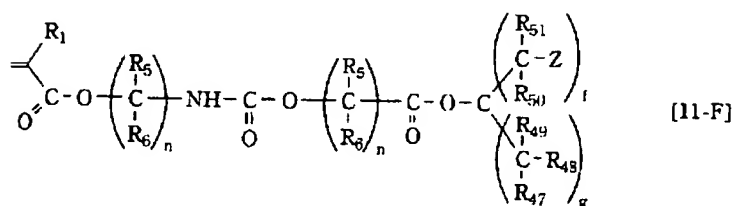
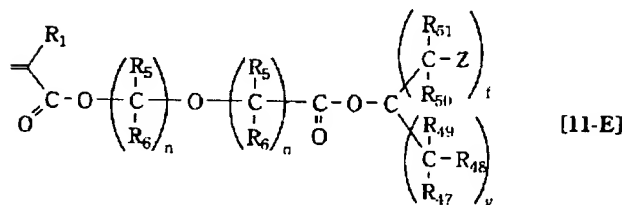
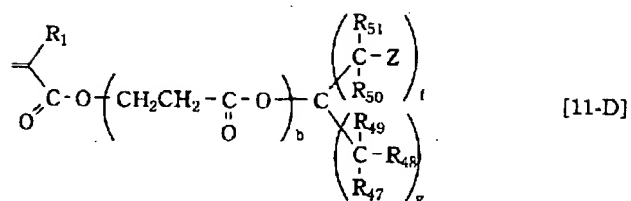
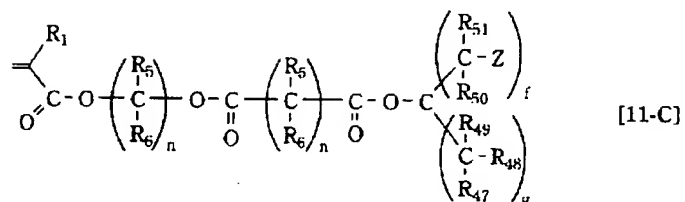
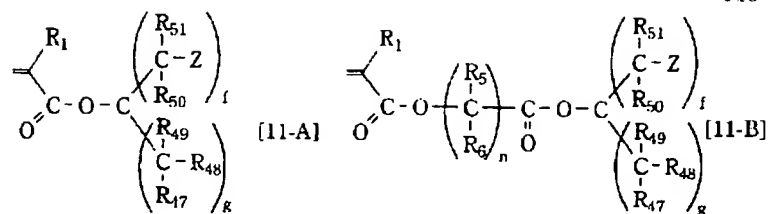
は、0、1又は2、 f と g の和は3を表す。 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{51}$ が示すアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基である。 X 、 R_{50} 及び R_{51} のハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子又は碘素原子である。一般式(11)で示される単量体の内好ましいものとしては、以下の一般式【11-A】～【11-K】で表される単量体を挙げることができる。

【0161】

【化98】

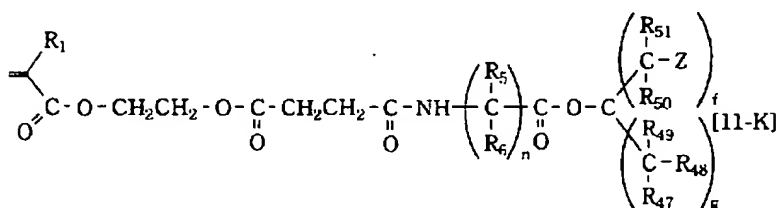
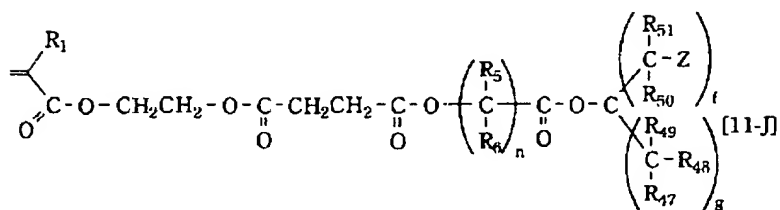
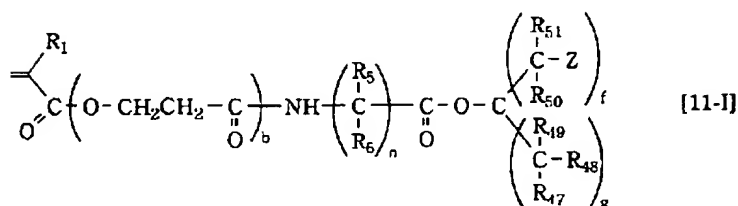
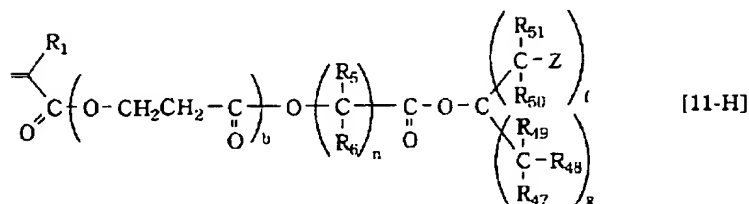
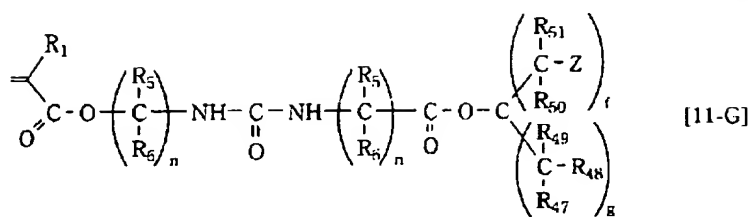
147

148



【0162】

【化99】

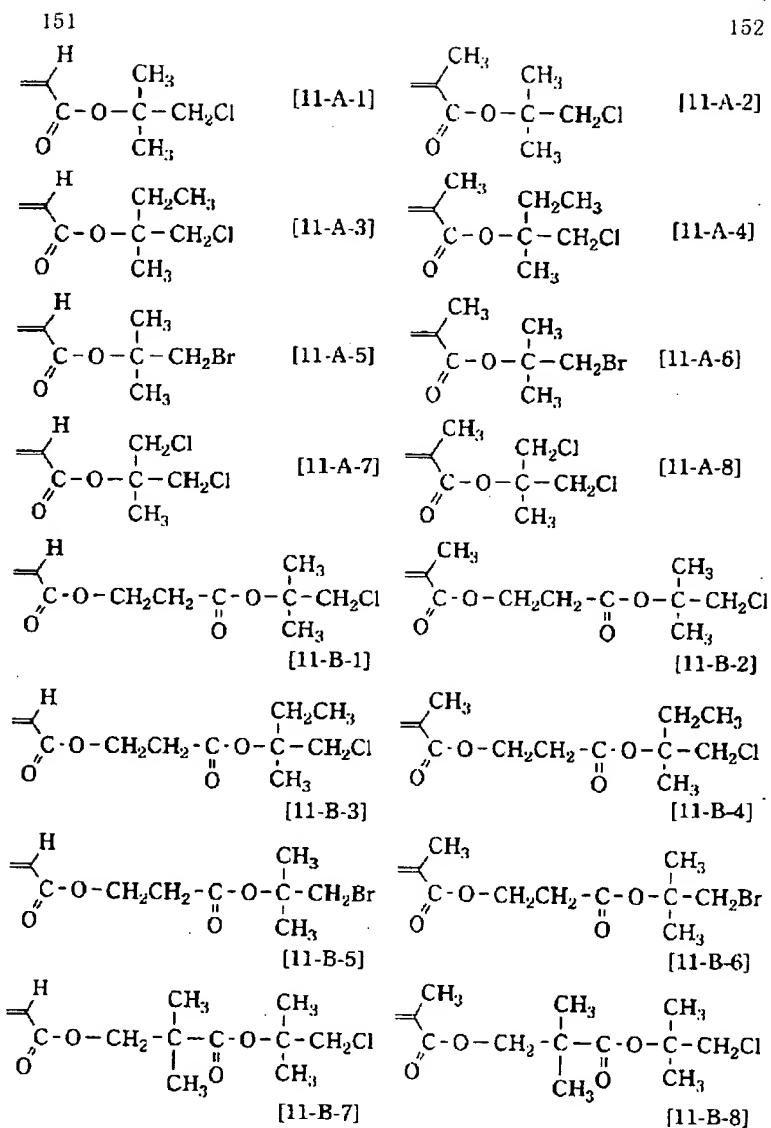


【0163】上記一般式において、 $\text{R}_{47} \sim \text{R}_{51}$ 、 R_5 、 R_6 、 n 、 f 、 g は、各々上記と同義である。 b は1～3の数を表す。以下に一般式(11)で示される単量体の具体例を示す。ただし、これらは本発明の内容を限定

するものではない。

【0164】

【化100】

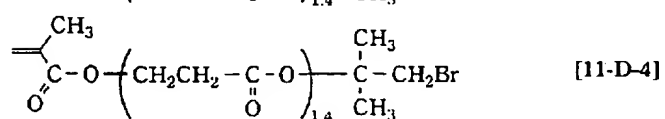
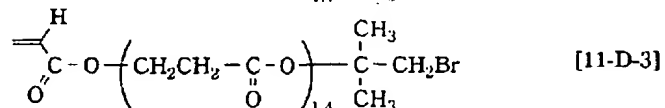
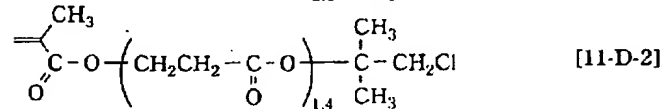
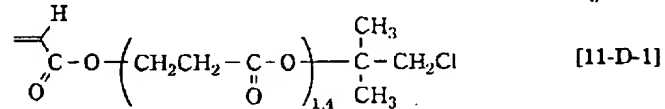
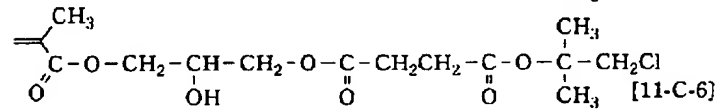
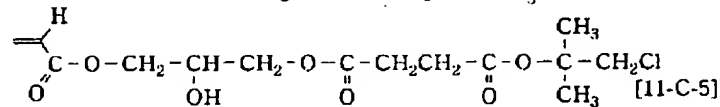
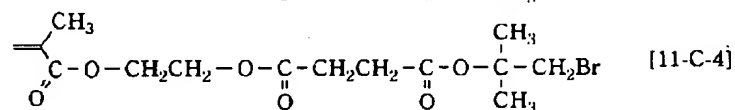
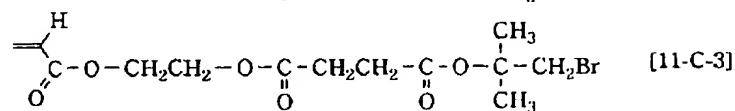
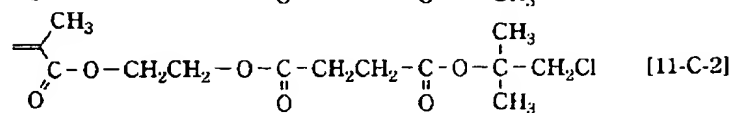
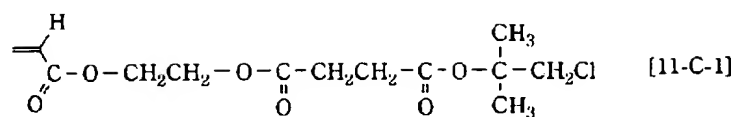


【0165】

【化101】

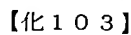
153

154



【0166】

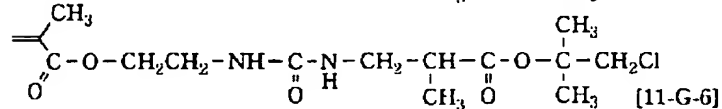
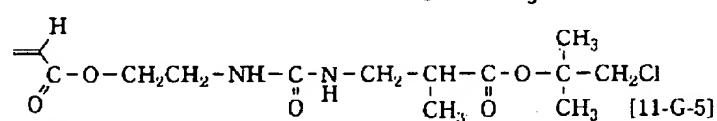
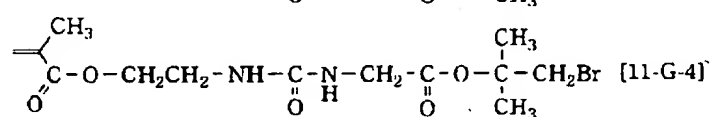
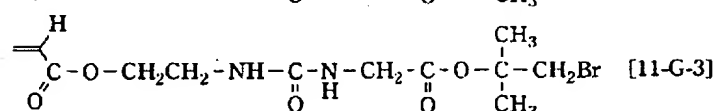
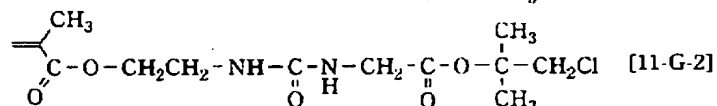
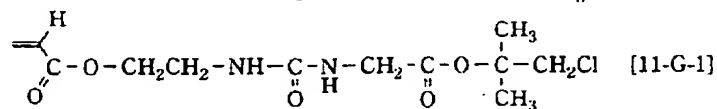
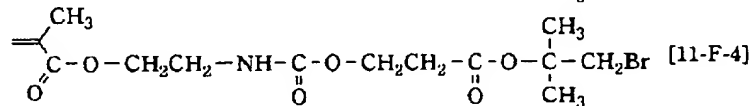
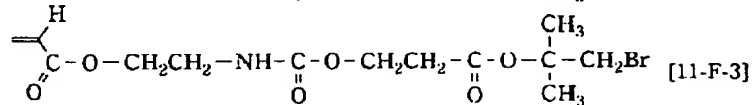
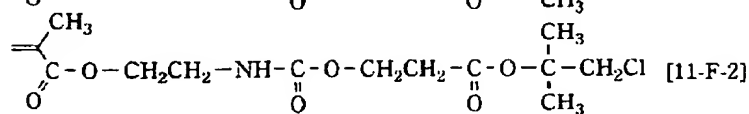
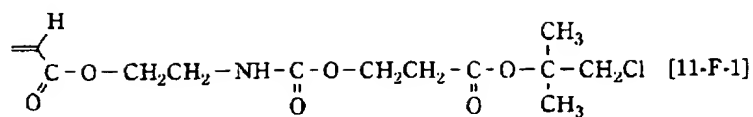
【化102】



【 0 1 6 7 】

157

158

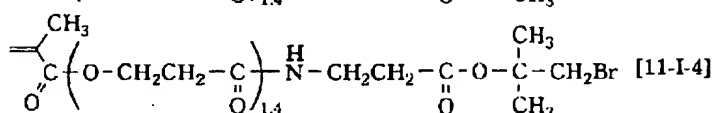
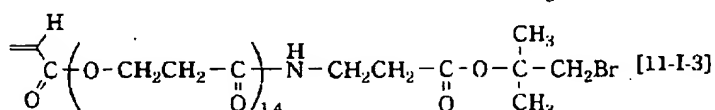
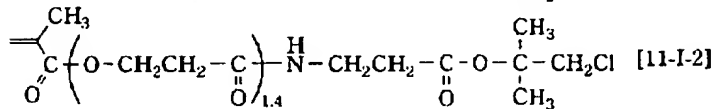
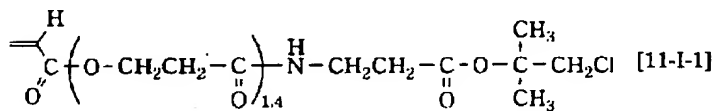
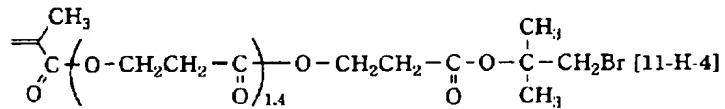
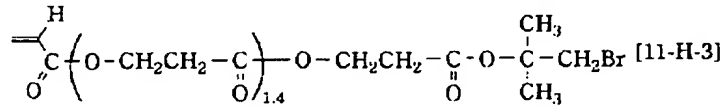
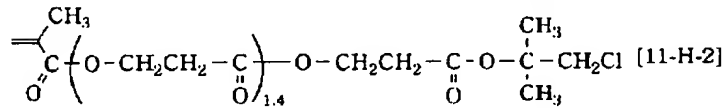
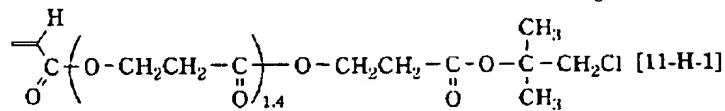
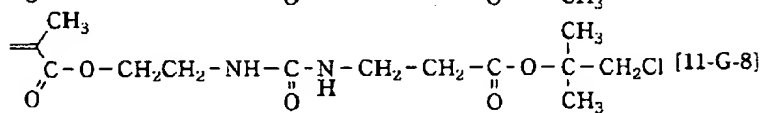
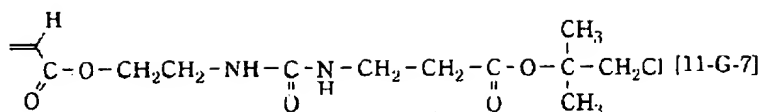


【0168】

【化104】

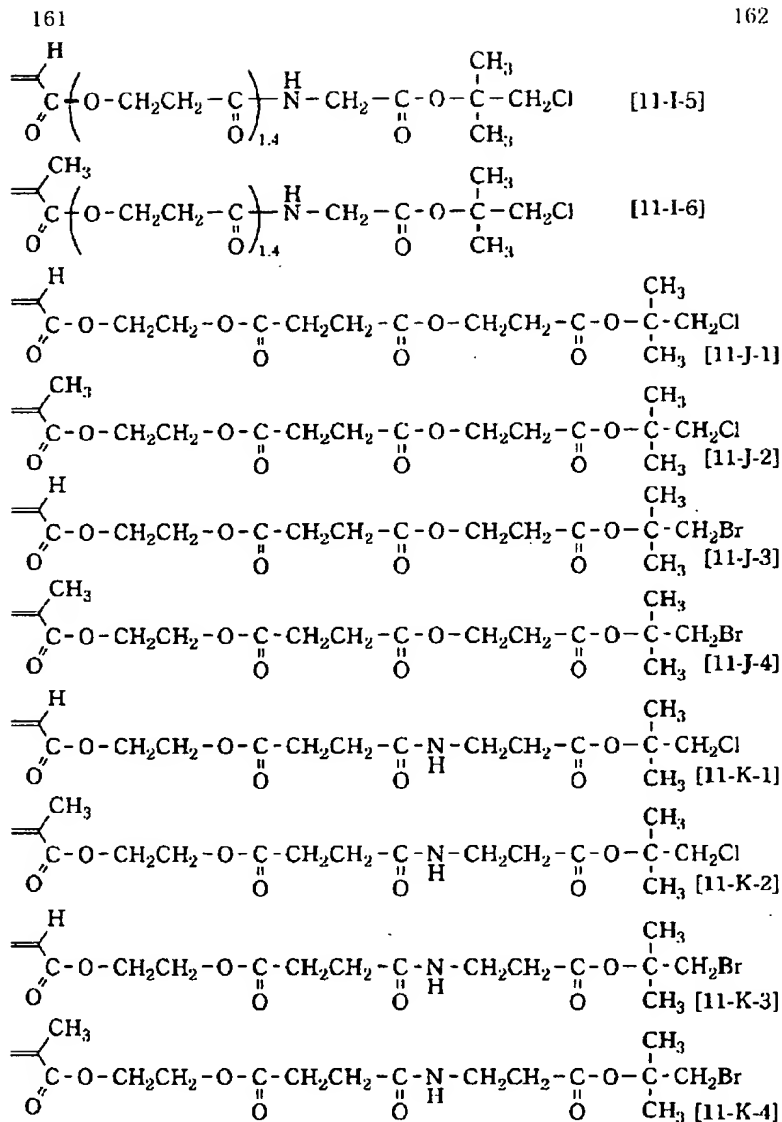
159

160



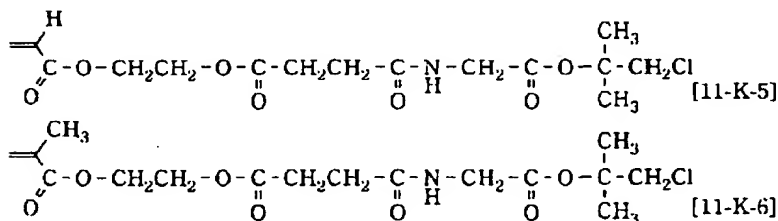
【0169】

【化105】



【0170】

* * 【化106】



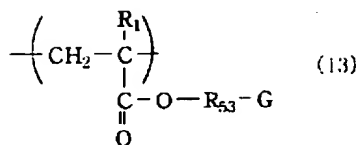
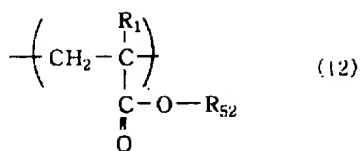
【0171】上記の中で、酸分解性基含有の単量体とし
ては、一般式(7-B)～(7-D)で示される単量
体、一般式[9-B]～[9-G]で示される単量体、
及び一般式(10)で示される単量体及びt-ブチルエ
ステル、t-アミルエステル等の3級アルキルエステル
を含むものが好ましい。

【0172】次に、本発明における(B)の樹脂は、脂
肪族環状炭化水素部位を有する単量体の繰り返し単位を
含有することが好ましい。脂肪族環状炭化水素部位を有
する単量体の繰り返し単位は、例えば下記一般式(1
2)あるいは(13)で表される。

【0173】

【化107】

163

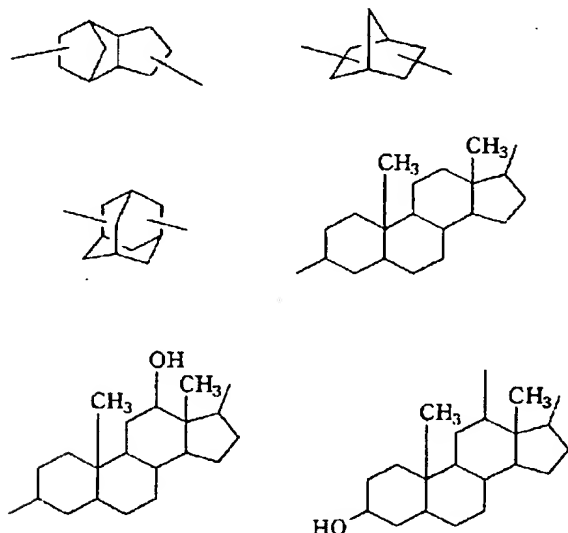


【0174】式中、 R_1 は前記と同義である。 R_{52} は1価の脂肪族環状炭化水素置換基よりなる群から選択された置換基を表す。 R_{53} は2価の脂肪族環状炭化水素部位を含有する連結基よりなる群から選択された連結基を表す。 G は、 COOH 、 OH 、 COOR_{54} 又は OR_{54} よりなる群から選択された置換基を表す。

【0175】 R_{52} の1価の脂肪族環状置換基としては、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノルボルナンエポキシ基、シクロヘキシル基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基等を挙げることができる。 R_{53} の2価の脂肪族環状部位を含有する連結基の脂肪族環状部位としては以下のような部分構造を挙げることができる。

【0176】

【化108】



【0177】また上記脂肪族環状部位とエステル残基あるいは G 基をつなぐ R_{53} 内の連結基としては単結合、アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基等の2価の有機連結基を挙げることができる。ただし、連結基は1つあるいは2つ以上を組み合わせ用いることができる。 R_{54} は t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アル

164

キル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフアニル基、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 等のアルコキシエチル基、 CH_2OCH_3 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等のアルコキシメチル基等の酸の作用により分解する置換基よりなる群から選択された置換基を表す。

【0178】本発明における(B)の樹脂において、上記単量体以外に、親水性基を有する単量体に相当する繰返し単位及びアルカリ可溶性基を有する単量体に相当する繰返し単位のうち、少なくともいずれか一方を含有することが好ましい。これにより、レジストの基板への密着性が有効に発現できる。このような分子内に親水性基を有する単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート等の置換基を有してよいアクリル酸低級アルキルエステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の置換基を有してよいメタクリル酸低級アルキルエステル、 N -メチルアクリル(又はメタクリル)アミド、 N -エチルアクリル(又はメタクリル)アミド等の低級アルキルアクリル(又はメタクリル)アミド、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレインイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル、ドイツ特許第19626003号の明細書に記載の3-ヒドロキシラクトンエステル等を挙げることができる。更に前記一般式(1)、一般式(3)あるいは(4)で示される単量体も挙げることができる。これらの分子内に親水性基を有する単量体の中で、前記一般式(1)、一般式(3)あるいは(4)で示される単量体

【0179】また、アルカリ可溶性基を有する単量体としては、前述の(C)のアルカリ可溶性樹脂のなかで記載したものを挙げることができる。

【0180】本発明における(B)の樹脂において、酸分解性基を有する単量体に相当する繰返し単位の樹脂中の含有量としては、全繰返し単位を基準として、3モル%~60モル%が好ましく、より好ましくは5モル%~50モル%である。一方、分子内に脂肪族環状炭化水素部位を含有する単量体の(b)の樹脂中の含有量は、全繰返し単位を基準として、45モル%~97モル%であり、好ましくは50モル%~95モル%である。分子内に親水性基を有する単量体及びアルカリ可溶性基を有する単量体の樹脂中の含有量(両方の単量体の合計量)としては、全繰返し単位に対して、1モル%~50モル%が好ましく、より好ましくは3モル%~45モル%である。ここで、(B)の樹脂において、酸分解性基含有単量体の含有量が上記範囲よりも多いとドソイエッチング耐性が低下する傾向となり好ましくなく、逆に上記範囲より少ないと画像形成が困難になる。脂肪族環状炭化水素部位を含有する単量体の量が上記範囲よ

り少ないと、ドライエッチング耐性が低下する傾向となり好ましくなく、逆に上記範囲よりも多いと感度の低下、密着性の劣化の傾向となり好ましくない。分子内に親水性基を有する単量体及びアルカリ可溶性基を有する単量体の量が上記範囲より少ないと、現像性や密着性が劣化傾向になり、更に感度の低下傾向となり好ましくない。逆に上記範囲よりも多いとドライエッチング耐性の低下の傾向となり好ましくない。

【0181】また、上記単量体以外にも下記の様な単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これに限られるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転位点）、（５）アルカリ現像性、膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（６）未露光部の基板への密着性、（７）ドライエッチング耐性、の微調整が可能である。

【0182】このような共重合単量体としては以下の様なものを挙げることができる。例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物である。このような単量体の添加量は前記酸分解性基含有の単量体、脂肪族環状部位を含有する単量体、および分子内に親水性基又はアルカリ可溶性基を有する単量体の総モル数に対して９９モル％以下である。好ましくは９０モル％以下であり、さらに好ましくは８０モル％以下である。９９モル％を越えた場合には、本発明の効果が発現しない。

【0183】このような他の単量体としては、具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキルアクリレート（例えば、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－ｔ－オクチル、クロルエチルアクリレート、２，２－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、５－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレートなど）；

【0184】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は１～１０のものが好ましい。）メタクリレート（例えばヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、５－ヒドロキシペンチルメタクリレート、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレートなど）；

【0185】アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0186】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシル

ビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、１－メチル－２，２－ジメチルプロピルビニルエーテル、２－エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類（例えばジメチルマレレート、ジブチルマレレートなど）又はモノアルキルエステル類；その他、上記繰り返し単位と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0187】本発明の（Ｂ）の樹脂の重量平均分子量は２，０００～２，０００，０００であることが好ましい。重量平均分子量が２，０００未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため好ましくなく、２００，０００を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど好ましくない。

【0188】本発明においては、酸分解性基を有する樹脂においては、１７０～２２０ｎｍの波長の露光光に対する光学濃度が０．３５μm⁻¹以下が好ましく、より好ましくは０．３２μm⁻¹以下、更に好ましくは０．３０μm⁻¹以下である。また、上記樹脂と光酸発生剤を加え、感光性樹脂組成物とし、この組成物を製膜した場合、光学濃度が１．０μm⁻¹以下であり、好ましくは０．９０μm⁻¹以下、より好ましくは０．８０μm⁻¹以下である。ここで上記光学濃度は、酸分解性基を有する樹脂又は光酸発生剤および酸分解性基を有する樹脂を後記レジスト塗布溶剤に溶解させ、石英基板上に塗布、乾燥することにより製膜した場合の塗膜の１．０μm当たりの光学濃度を、紫外線吸収測定装置を使用し測定した値である。

【0189】また本発明の上記（Ｂ）の樹脂の組成物中の添加量は全固形分に対して４０～９９重量％が好ましく、より好ましくは５０～９７重量％である。

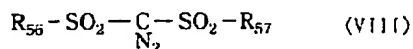
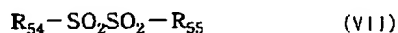
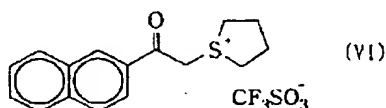
【0190】本発明の共重合体は、アゾ化合物などを開始剤とするラジカル重合をはじめとする通常の方法により合成できる。

【0191】次に、本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物における（Ａ）光酸発生剤について説明する。光酸発生剤は２つの性質を満たすことが必要である。すなわち、（１）露光光に対する透明性（但し、光ブリーチ性がない場合）と、（２）レジスト感度を確保するための十分な光分解性である。しかし、このような矛盾する必要要件を満たす分子設計指針は明確でないのが現状であるが、例えば次のような例を挙げることができる。すなわち、特開平７－２５８４６号公報、特開平７－２８２３７号公報、特開平７－９２６７５号公報、特開平８－２７１０２号公報に記載の２－オキソシクロヘキシル基

を有する脂肪族アルキルスルフォニウム塩類、および、N-ヒドロキシシクシニイミドスルフォネート類などを挙げるができる。さらには J. Photopolym. Sci. Technol., Vol 7, No3, p 423 (1994) 等に記載があり、下記一般式 (VI) で示すことができるスルフォニウム塩、下記一般式 (VII) で示すことができるジスルフォン類、下記一般式 (VIII) で表される化合物などを挙げるができる。

【0192】

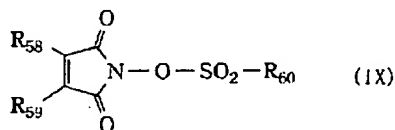
【化109】



【0193】ここで、 $R_{54} \sim R_{57}$ は各々アルキル基、環状アルキル基を表す。これらは互いに同じでも異なってもよい。また、下記一般式 (IX) で示されるN-ヒドロキシマレイニイミドスルフォネート類も好適である。

【0194】

【化110】



【0195】ここで R_{58} 、 R_{59} 、同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～6個のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。 R_{58} と R_{59} とがアルキレン基を介して結合し、環を形成していてもよい。 R_{60} は、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基または樟脳置換体を表す。このようなN-ヒドロキシマレイニイミドスルフォネート類は光感度の点で特に好ましい。

【0196】上記一般式 (IX) における R_{58} 、 R_{59} における炭素数1～6個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基を挙げるができる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、プロピル基であり、メチル基、エチル基が更に好ましい。炭素数6個以下のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げるができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。 R_{58} 、 R_{59} がアルキレン鎖により互いに環を形成する場合としては、例えばシクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリ

シクロデカニル基を形成する場合などを挙げることができる。

【0197】 R_{60} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基を初めとする直鎖状の炭素数1～20個のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基を初めとする分岐した炭素数1～20個のアルキル基を挙げるができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐したアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数4～15個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を初めとする直鎖の炭素数1～20個のペルフルオロアルキル基や、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロtert-ブチル基を初めとする分岐した炭素数1～20個のペルフルオロアルキル基を挙げるができる。好ましくは炭素数1～16個の直鎖あるいは分岐したペルフルオロアルキル基である。環状のアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基の様な単環状の環状のアルキル基や、デカリル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基のような複数環状のアルキル基を挙げるができる。

【0198】このような光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物の全固形分中、0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～15重量%、更に好ましくは1～10重量%である。

【0199】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、上記のような光酸発生剤以外にも、以下のような光酸発生剤を併用してもよい。

【0200】以下のような併用可能な光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物全体の固形分中で2重量%以下であり、更に好ましくは1重量%以下がよい。たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al, Teh. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J. V. Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14 (5), 1141 (1981)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693

号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 等に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gillet et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 179 (1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0201】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した

化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

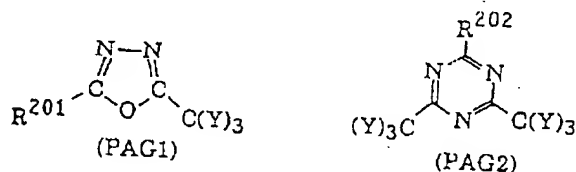
【0202】さらにV. N. R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980)、A. Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc., (C)*, 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0203】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0204】

【化111】

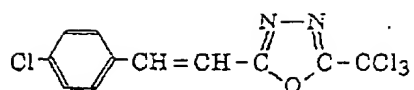


【0205】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0206】

【化112】

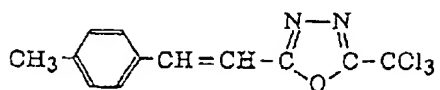
171



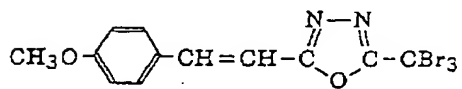
(PAG1-1)

【0 2 0 7】

【化 1 1 3】

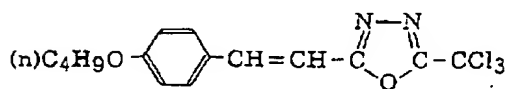


(PAG1-2)

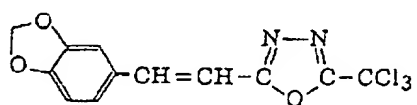


(PAG1-3)

10

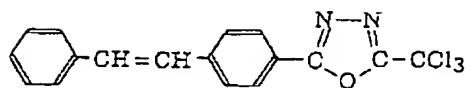


(PAG1-4)

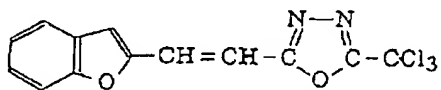


(PAG1-5)

20

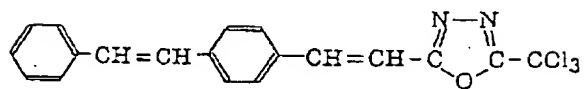


(PAG1-6)

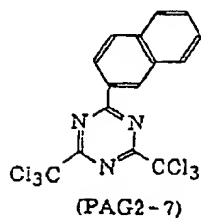
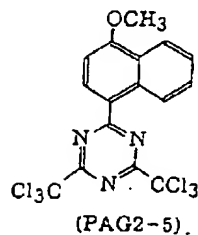
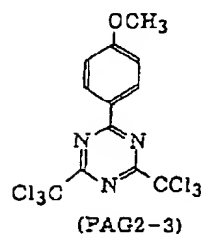
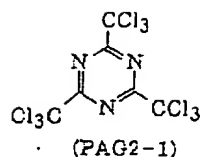


(PAG1-7)

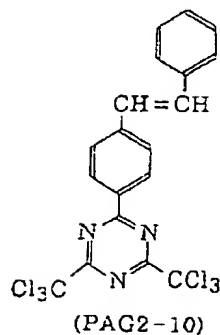
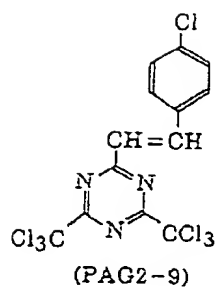
30



(PAG1-8)

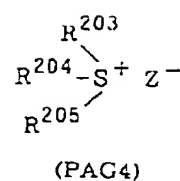
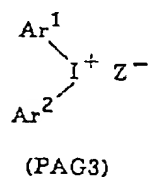
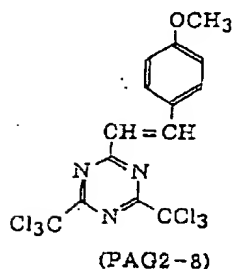
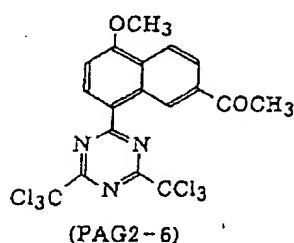
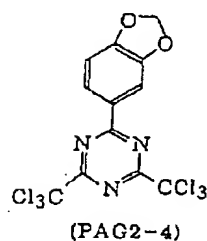
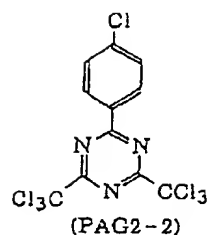


【0208】
【化114】



【0209】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0210】
【化115】



【0211】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0212】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8のアルコキシ基、炭素数1～8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1～8のアルコキ

シ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

【0215】

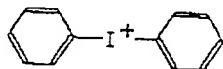
【化117】

【0213】 Z^- は対アニオンを示し、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

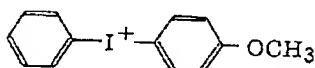
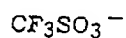
【0214】

10

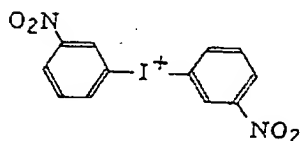
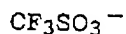
【化116】



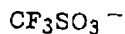
(PAG3-1)



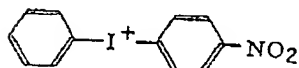
(PAG3-2)



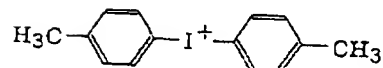
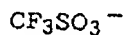
(PAG3-3)



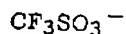
20



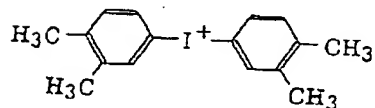
(PAG3-4)



(PAG3-5)

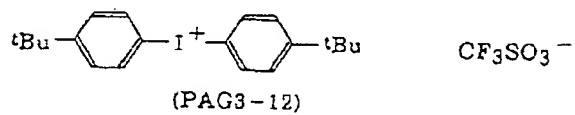
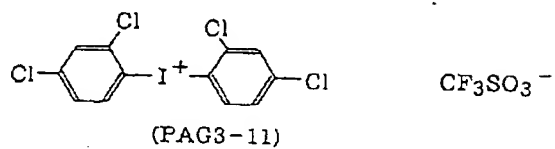
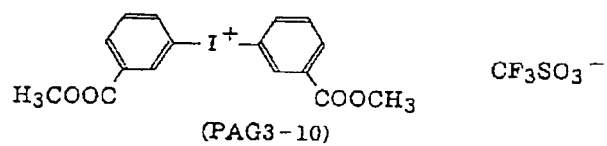
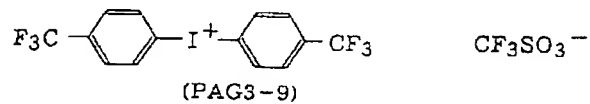
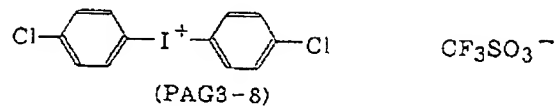
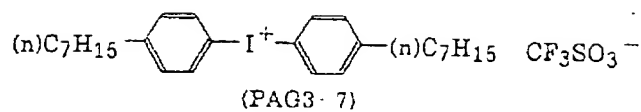


30



(PAG3-6)





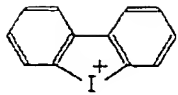
【0216】

【化118】

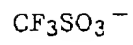
(91)

特開平 1 0 - 3 0 7 3 9 6

179



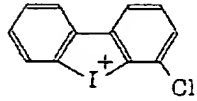
(PAG3-13)



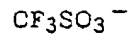
[0 2 1 7]

[化 1 1 9]

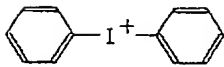
180



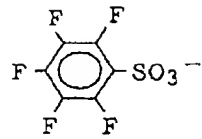
(PAG3-14)



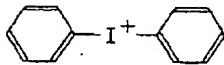
10



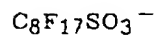
(PAG3-15)

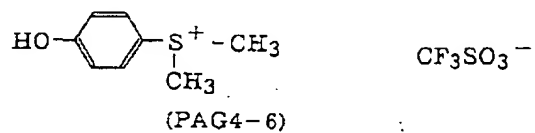
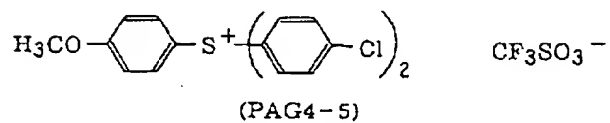
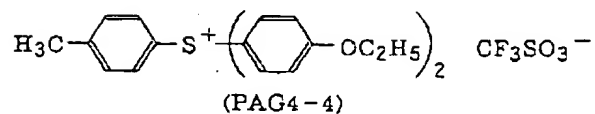
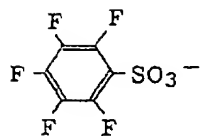
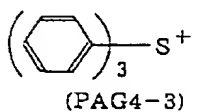
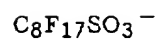
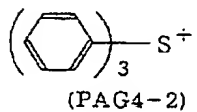
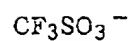
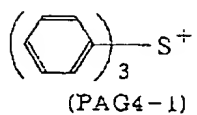


20



(PAG3-16)

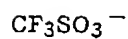
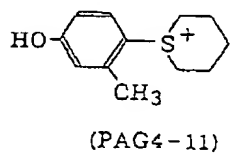
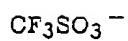
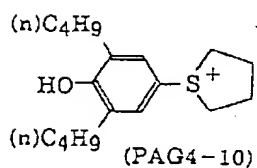
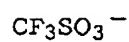
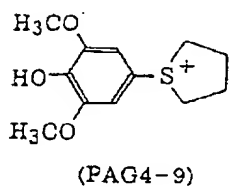
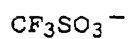
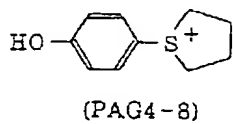
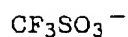
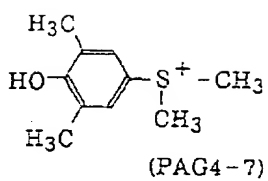




【0218】

【化120】

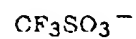
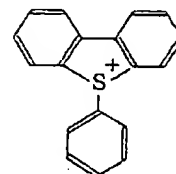
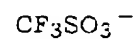
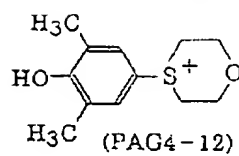
183



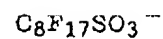
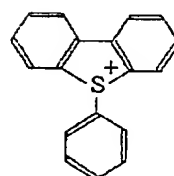
【0 2 1 9】

【化 1 2 1】

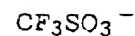
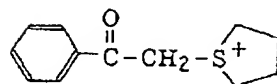
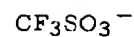
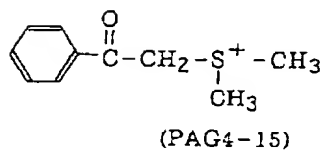
184



10



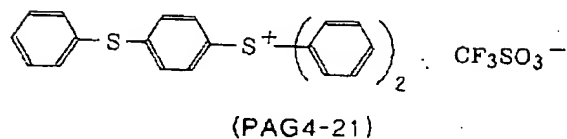
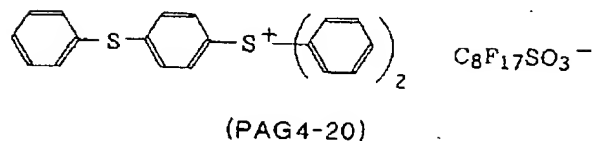
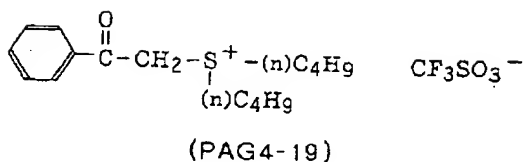
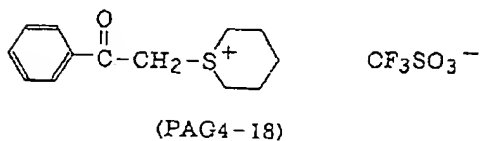
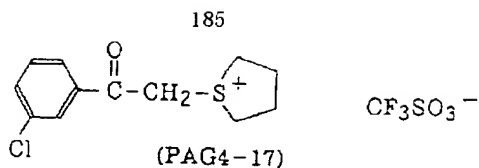
20



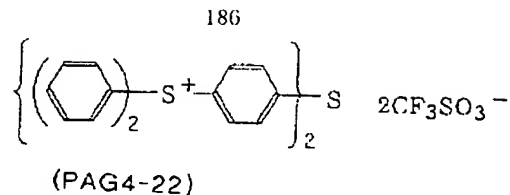
30

【0 2 2 0】

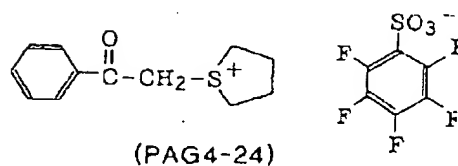
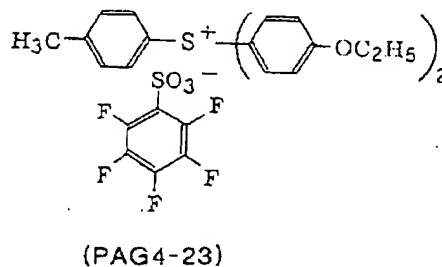
【化 1 2 2】



【0221】
【化123】



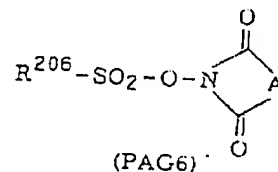
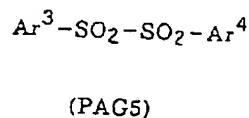
10



- 20 【0222】一般式 (PAG 3)、(PAG 4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえば J. W. Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第 2, 807, 648 号および同 4, 247, 473 号、特開昭 53-101, 331 号等に記載の方法により合成することができる。

- (3) 下記一般式 (PAG 5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0223】
【化124】

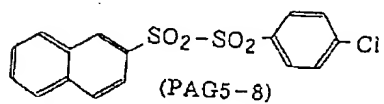
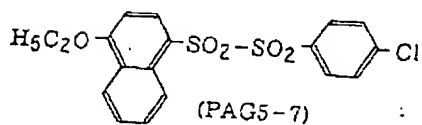
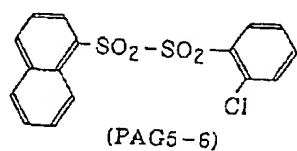
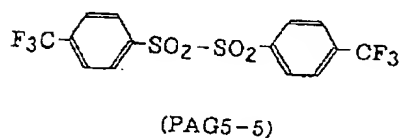
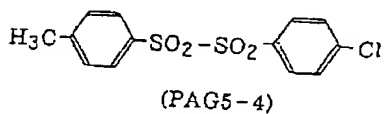
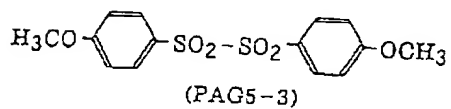
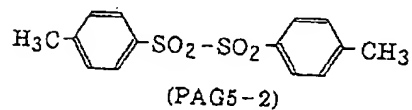
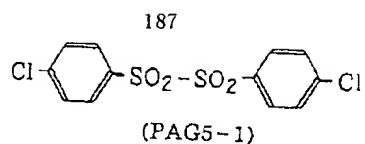


- 40 【0224】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 A は置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0225】
【化125】

(95)

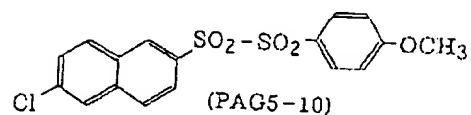
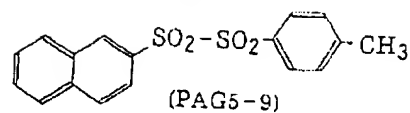
特開平10-307396



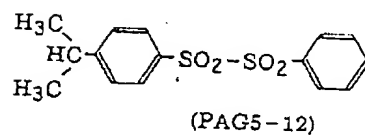
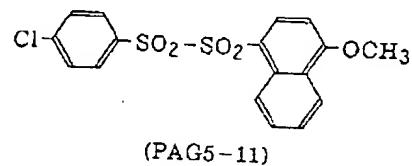
【0226】

【化126】

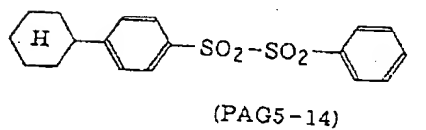
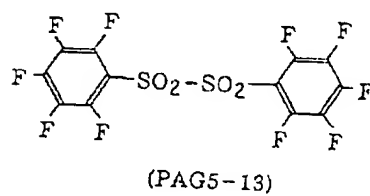
188



10



20

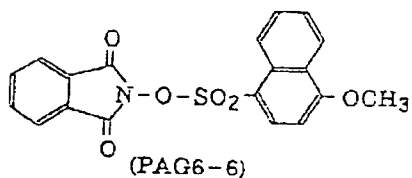
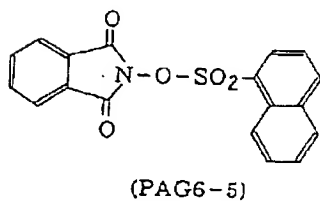
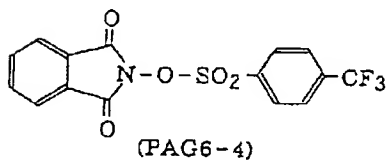
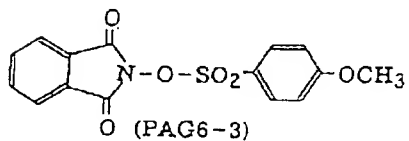
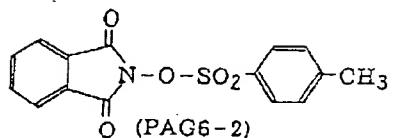
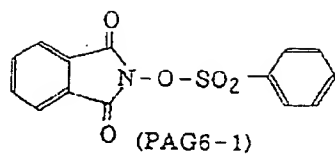


30

【0227】

【化127】

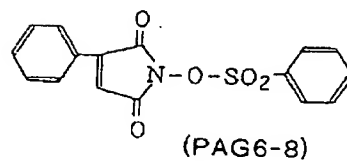
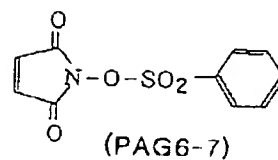
189



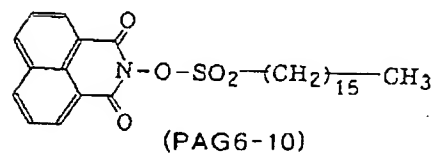
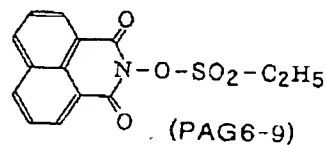
【0228】

【化128】

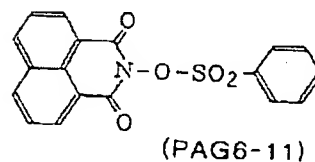
190



10



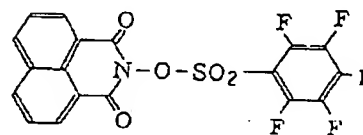
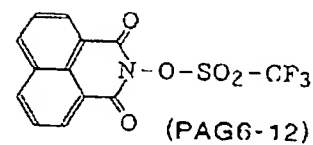
20



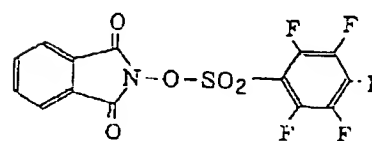
【0229】

【化129】

30



40



【0230】 ポジ型フォトリソレジスト組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を

調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。ここで、アルカリ可溶性の低分子化合物としては、一定の分子量を有し、単一の構造を有する化合物に、アルカリ可溶性基を導入したものである。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルホンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CO}-$) 化合物、ジアルキルジスルフォニルイミド ($-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2-$) 化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記バインダー樹脂に対して、40重量%以下が好ましく、より好ましくは30重量%以下であり、更に好ましくは25重量%以下である。

【0231】本発明に関する組成物は、特定の溶剤に溶解して用いるとよい。そのような溶剤として好ましいものは、各固形成分が充分に溶解し、かつその溶液がスピコート法などの方法で均一な塗布膜が形成可能な有機溶媒であればいかなる溶媒でもよい。また、単独でも2種類以上を混合して用いても良い。具体的には、*n*-ブ
ロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチ
ルアルコール、ターシャールブチルアルコール、メチル
セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、
プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、
乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸2-メトキシブチル、酢
酸2-エトキシエチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸
エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシ
プロピオン酸エチル、*N*-メチル-2-ピロリジノ
ン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキ
サノール、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、
エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリ
コールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリ
コールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソ
プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエ
ーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、2-
ヘプタノンなどが挙げられるが、もちろんこれらだけに
限定されるものではない。

【0232】また本発明のポジ型フォトレジスト組成物
には、更に必要に応じて界面活性剤、色素、安定剤、塗
布性改良剤、染料などの他の成分を添加しても構わな
い。本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は
基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は
0.4~1.5 μm が好ましい。露光手段としては、A
r Fエキシマレーザーステッパ-露光など、露光波長が
170~220 nm の範囲に含まれるものが好ましく、
特に好ましいのはA r Fエキシマレーザーステッパ-で
ある。

【0233】

【実施例】以下、本発明を実施例を示して具体的に説明
するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではな
50

い。

【0234】〔親水性あるいはアルカリ可溶性モノマ
ー〕

(1) 単量体 (2-1-2) の合成

アセトニトリル中にメタンスルホンアミド95 g、ト
リエチルアミン240 gを溶解させ均一とした後氷冷
し、メタクリル酸クロリド110 gを1時間かけて滴
下、滴下終了後室温まで昇温し、そのまま5時間攪拌し
た。反応終了後、反応液を水晶析、希硫酸を用い系を酸
性とした。析出した粉体をろ過、水洗した。得られた粗
結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精
製、目的物である単量体 (2-1-2) 160 gを得
た。

【0235】(2) 単量体 (2-3-8) の合成

カンファースルホン酸をチオニルクロリドを用いて対
応するスルホン酸クロリドとした後、アンモニア水を
作用させ、シカンファースルホンアミドを合成した。
次に、合成例 (1) と同様の手法でアセトニトリル中で
シクロヘキシルスルホンアミドと常法により合成した
共栄社化学製ライトエステルHO-MSの酸クロリド体
を反応させ、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロ
マトグラフィーを用いて精製、目的物である単量体 (2
-3-8) を得た。

【0236】(3) 単量体 (3-A-2) の合成

窒素雰囲気下、2-シアノエタノール36 gのジクロロ
メタン溶液にトリエチルアミン56 gを添加し、氷冷し
た。0℃に冷却後、メタクリル酸クロリド53 gを1時
間かけて滴下し、氷浴をはずし室温まで昇温させ、室温
下5時間攪拌した。反応終了後、酢酸を加え中和した
後、蒸留水で抽出した。その後、油層を濃縮しシリカゲ
ルカラムクロマトグラフィーで精製し目的物である単量
体 (3-A-2) 75 gを得た。

【0237】(4) 単量体 (4-A-2) の合成

メタクリル酸86 gをジクロロメタン500 mLに溶解
し、4-ジメチルアミノピリジン10 g加えた。さら
に、2-ヒドロキシ-γ-ブチロラクトン102 gを静
かに加えた。これを氷浴で冷却し、さらにジシクロヘキ
シルカルボジイミド25 gをゆつくりと加えた。そのま
ま30分攪拌した後、氷浴をはずし室温まで自然昇温
し、室温下3時間攪拌した。反応終了後析出した粉体を
濾別し、得られた濾液を10%塩酸水で抽出、さらに重
曹水で洗浄後、飽和食塩水で洗い、得られた油層を濃縮
した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用
いて精製し、目的の単量体 (4-A-2) 150 gを得
た。

【0238】(5) 単量体 (4-C-2) の合成

合成例 (4) のメタクリル酸を共栄社化学製ライトエス
テルHO-MSに代えた他は全く同様の操作で単量体
(4-C-2) を合成した。

【0239】〔酸分解性モノマー〕

(6) 単量体 (7-A-2) の合成

Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 522 (1978)に従って、アクリル酸と t-ブチルチオールを反応させ、得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物である単量体 (7-A-2) を合成した。

【0240】 (7) 単量体 (9-B-2) の合成

共栄社化学製ライトエステルHO-MS230gとエチルビニルエーテル140gをメチルイソブチルケトン

(MIBK) 500mLに溶解させ、2-エチルヘキシルリン酸1gをゆっくり添加、室温下16時間反応させた。反応終了後トリエチルアミンを用いて中和した。得られた反応混合液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、反応溶媒と過剰のエチルビニルエーテルを除き、さらに中性アルミナカラムクロマトグラフィーで精製、目的物である単量体 (9-B-2) を合成した。

【0241】 (8) 単量体 [10-A-2] の合成

1-クロロ-2-メチル-2-プロパノールとナトリウムメトキシドから1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノールを合成した。次に、メタクリル酸72gをジクロロメタン500mLに溶解し、4-ジメチルアミノピリジン10g加えた。さらに、1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール90gを静かに加えた。これを氷浴で冷却し、さらにジシクロヘキシルカルボジイミド25gをゆっくりと加えた。そのまま30分攪拌した後、氷浴をはずし室温まで自然昇温し、室温下3時間攪拌した。反応終了後析出した粉体を濾別し、得られた濾液を10%塩酸水で抽出、さらに重曹水で洗浄後、飽和食塩水で洗い、得られた油層を濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製し、目的の単量体 [10-A-2] 125gを得た。

【0242】 (9) アルカリ可溶性樹脂 a の合成

| | |
|-------------|-------|
| 単量体 [3-A-2] | 20.9g |
| メタクリル酸 | 4.3g |
| THF | 100g |

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65 (和光純薬製) 5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 a を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は8700であった。

【0243】 (10) アルカリ可溶性樹脂 b の合成

| | |
|-------------|-------|
| 単量体 [3-A-2] | 20.9g |
| 単量体 [1-B-2] | 11.5g |
| THF | 130g |

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を6

5℃に加熱した。重合開始剤としてV-65 (和光純薬製) 5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 b を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は8900であった。

【0244】 (11) アルカリ可溶性樹脂 c の合成

| | |
|-------------|-------|
| メタクリル酸メチル | 15.0g |
| 単量体 [1-C-1] | 8.6g |
| THF | 80g |

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65 (和光純薬製) 5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 c を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は7200であった。

【0245】 (12) アルカリ可溶性樹脂 d の合成

| | |
|-------------|-------|
| 単量体 [4-A-2] | 25.5g |
| 単量体 [1-C-1] | 8.6g |
| THF | 100g |

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65 (和光純薬製) 5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 d を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は7400であった。

【0246】 (13) アルカリ可溶性樹脂 e の合成

| | |
|-------------|-------|
| 単量体 [4-C-2] | 44.0g |
| 単量体 [1-B-2] | 13.8g |
| THF | 230g |

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65 (和光純薬製) 5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱攪拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水6L/メタノール3Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 e を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均

195

分子量は9100であった。

【0247】(14) アルカリ可溶性樹脂 f の合成

単量体〔4-A-2〕 24.5 g

単量体〔2-1-2〕 9.1 g

THF 130 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 f を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6700であった。

【0248】(15) アルカリ可溶性樹脂 g の合成

単量体〔3-A-2〕 19.5 g

単量体〔2-3-8〕 26.6 g

THF 180 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水6L/メタノール3Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 g を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は9700であった。

【0249】(16) アルカリ可溶性樹脂 h の合成

アクリロニトリル 8.5 g

単量体〔2-1-2〕 6.5 g

THF 50 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）5gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水3L/メタノール1.5Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 h を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5500であった。

【0250】(17) アルカリ可溶性樹脂 i の合成

メタクリル酸メチル 15.1 g

メタクリル酸 4.3 g

THF 80 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）6gを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の

196

開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 100gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的のアルカリ可溶性樹脂 i を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は7600であった。

【0251】(18) 酸分解性基保護樹脂 A

トリシクロデカニルメタクリレート 19.8 g

t-ブチルメタクリレート 8.5 g

単量体〔I-B-2〕 11.5 g

THF 93 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）500mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂 A を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は25000であった。

【0252】(19) 酸分解性基保護樹脂 B

トリシクロデカニルメタクリレート 19.8 g

単量体〔7-A-2〕 9.5 g

単量体〔I-B-2〕 11.5 g

THF 95 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）500mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂 B を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は23000であった。

【0253】(20) 酸分解性基保護樹脂 C

トリシクロデカニルメタクリレート 19.8 g

単量体〔9-B-2〕 16.5 g

単量体〔I-C-1〕 10.5 g

THF 109 g

を溶解させた後、窒素を30分間吹き込み、反応液を65℃に加熱した。重合開始剤としてV-65（和光純薬製）500mgを5回に分けて1時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま4時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200gを添加し、反応液を希釈したものを蒸留水4L/メタノール2Lの混合溶媒に再沈し、目的の樹脂 C を白色粉体として回収した。得られた共重合体のGPC分析を行った

ところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 19000 であった。

【0254】(21) 酸分解性基保護樹脂 D

| | |
|------------------|--------|
| トリシクロデカニルメタクリレート | 19.8 g |
| 単量体 [10-A-2] | 10.3 g |
| 単量体 [1-C-1] | 8.6 g |
| THF | 90 g |

を溶解させた後、窒素を 30 分間吹き込み、反応液を 65℃ に加熱した。重合開始剤として V-65 (和光純薬製) 600 mg を 5 回に分けて 1 時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま 4 時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200 g を添加し、反応液を希釈したものを蒸留水 4 L/メタノール 2 L の混合溶媒に再沈し、目的の樹脂 D を白色粉体として回収した。得られた共重合体の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 21000 であった。

【0255】(22) 酸分解性基保護樹脂 E

| | |
|------------------|--------|
| トリシクロデカニルメタクリレート | 19.8 g |
| 単量体 [9-B-2] | 17.0 g |
| 単量体 [2-1-2] | 12.0 g |
| THF | 100 g |

を溶解させた後、窒素を 30 分間吹き込み、反応液を 65℃ に加熱した。重合開始剤として V-65 (和光純薬製) 500 mg を 5 回に分けて 1 時間おきに添加した。最終の開始剤を添加した後、そのまま 4 時間加熱撹拌した。加熱終了後反応液を室温に戻し、THF 200 g を添加し、反応液を希釈したものを蒸留水 4 L/メタノール 2 L の混合溶媒に再沈し、目的の樹脂 E を白色粉体として回収した。得られた共重合体の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 25000 であった。

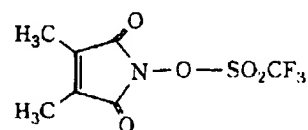
【0256】(23) 光酸発生剤-(1) の合成
水酸化ナトリウム 8 g とヒドロキシアミン塩酸塩 14 g

を蒸留水 200 ml に溶解し、ジメチルマレイン酸無水物 25 g を加えた後、室温で 5 時間撹拌し、続けて 100℃ で 3 時間加熱撹拌した。反応終了後、塩酸水を加え、更に塩化ナトリウムで飽和させた後、酢酸エチルで抽出した。得られた酢酸エチル溶液を 1/3 に濃縮、トルエンを加え、再度濃縮する操作を繰り返し、N-ヒドロキシマレインイミド体 15 g を得た。

【0257】このようにして合成した N-ヒドロキシマレインイミド体 4.2 g をジクロロメタンに溶解し、水冷しながらトリフルオロメタンスルホン酸無水物 8.5 g を 1 時間かけて滴下した。更に、ピリジン 2.8 g を 2 時間かけて滴下した後、氷浴をはずし室温に昇温そのまま 10 時間撹拌した。反応終了後、蒸留水等で反応液を洗浄し、濃縮、ヘキサンに晶析し、ヘキサン層を濃縮したところ目的物 10 g を得た。¹³C NMR 等から下記構造を確認した。

【0258】

【化 130】



【0259】〔実施例・比較例〕上記合成例で合成したアルカリ可溶性樹脂 a~i、酸分解性基保護樹脂 A~E と (表 1 に記載の量で添加)、光酸発生剤-(1) あるいは光酸発生剤-(2) (トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルフォネート) 0.25 g とを PGMEA (プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート) に溶解し固形分 16% とした後、0.1 μm のマイクロフィルターで濾過、ポジ型フォトレジスト組成物を調製した。その処方を下記表-1 に示す。

【0260】

【表 1】

レジスト処方

表-1

| | 酸発生剤 | 酸分解性基 保護樹脂 | アルカリ可溶性 樹脂 | トリフェニル イミダゾール |
|-------|-----------|---------------|---------------|------------------|
| 実施例1 | (2) 0.5 g | A 9 g | a 0.8 g | 10 mg |
| 実施例2 | (2) 0.5 g | A 9 g | b 0.8 g | 10 mg |
| 実施例3 | (2) 0.5 g | A 9 g | d 0.8 g | 10 mg |
| 実施例4 | (2) 0.5 g | A 9 g | e 0.8 g | 10 mg |
| 実施例5 | (2) 0.5 g | A 9 g | f 0.8 g | 10 mg |
| 実施例6 | (2) 0.5 g | A 9 g | i 0.8 g | 10 mg |
| 実施例7 | (2) 0.5 g | B 9 g | b 0.8 g | 10 mg |
| 実施例8 | (2) 0.5 g | B 9 g | c 0.8 g | 10 mg |
| 実施例9 | (2) 0.5 g | B 9 g | e 0.8 g | 10 mg |
| 実施例10 | (2) 0.5 g | B 9 g | g 0.8 g | 10 mg |
| 実施例11 | (2) 0.5 g | B 9 g | h 0.8 g | 10 mg |
| 実施例12 | (1) 0.8 g | C 9 g | b 0.8 g | 50 mg |
| 実施例13 | (1) 0.8 g | C 9 g | d 0.8 g | 50 mg |
| 実施例14 | (1) 0.8 g | C 9 g | e 0.8 g | 50 mg |
| 実施例15 | (1) 0.8 g | C 9 g | f 0.8 g | 50 mg |
| 実施例16 | (1) 0.8 g | C 9 g | g 0.8 g | 50 mg |
| 実施例17 | (2) 0.4 g | C 9 g | b 0.8 g | 50 mg |
| 実施例18 | (2) 0.4 g | C 9 g | c 0.8 g | 50 mg |
| 実施例19 | (2) 0.5 g | D 9 g | b 0.8 g | 10 mg |
| 実施例20 | (2) 0.5 g | D 9 g | d 0.8 g | 10 mg |

【0261】

* * 【表2】

レジスト処方

表-1 (つづき)

| | 酸発生剤 | 酸分解性基 保護樹脂 | アルカリ可溶性 樹脂 | トリフェニル イミダゾール |
|-------|-----------|---------------|---------------|------------------|
| 実施例21 | (2) 0.5 g | D 9 g | e 0.8 g | 10 mg |
| 実施例22 | (2) 0.5 g | D 9 g | g 0.8 g | 10 mg |
| 実施例23 | (2) 0.4 g | E 9 g | a 0.8 g | 50 mg |
| 実施例24 | (2) 0.4 g | E 9 g | b 0.8 g | 50 mg |
| 実施例25 | (2) 0.4 g | E 9 g | e 0.8 g | 50 mg |
| 実施例26 | (2) 0.4 g | E 9 g | f 0.8 g | 50 mg |
| 実施例27 | (2) 0.5 g | A 9 g | b 1.6 g | 10 mg |
| 実施例28 | (2) 0.5 g | A 9 g | b 2.0 g | 10 mg |
| 実施例29 | (1) 0.8 g | C 9 g | b 1.5 g | 50 mg |
| 比較例1 | (2) 0.5 g | A 9 g | b 2.5 g | 10 mg |
| 比較例2 | (2) 0.5 g | A 5.5 g | b 5.0 g | 10 mg |

【0262】(評価試験) 得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンコーターを利用してシリコンウェハー上に塗布し、120℃で90秒間乾燥、約0.5 μ mのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(193nm)で露光した。露光後の加熱処理を110℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【0263】[光学濃度] 上記のとおり合成した本発明のアルカリ可溶性樹脂a~i、酸分解性基含有樹脂A~E、あるいはm/p-クレゾールノボラック樹脂、あるいは日本ソーダ製VP-8000の各々1gを2-ヘプタノンに溶解し、固形分濃度15%の溶液とした。この

溶液を0.20 μ mフィルターで濾過した。このポリマー溶液を石英ガラス基板上にスピンナーを利用して塗布、120℃で60秒乾燥し、1.0 μ mの膜を作製した。このようにして得られた塗膜の193nmの光学濃度を紫外線吸収装置を用いて測定した。結果を以下に示す。

樹脂a: 0.10 μ^{-1} 樹脂b: 0.12 μ^{-1} 樹脂c: 0.11 μ^{-1} 樹脂d: 0.13 μ^{-1} 樹脂e: 0.10 μ^{-1} 樹脂f: 0.12 μ^{-1} 樹脂g: 0.11 μ^{-1} 樹脂h: 0.13 μ^{-1}

樹脂 i : $0.13 \mu^{-1}$

樹脂 A : $0.10 \mu^{-1}$

樹脂 B : $0.12 \mu^{-1}$

樹脂 C : $0.11 \mu^{-1}$

樹脂 D : $0.13 \mu^{-1}$

樹脂 E : $0.10 \mu^{-1}$

m/pークレゾールノボラック樹脂 : $1.0 \mu^{-1}$ 以上

日本ソーダ製、VP-8000 : $1.0 \mu^{-1}$ 以上

以上のように、本発明のアルカリ可溶性樹脂及び酸分解性基含有樹脂は、本発明の目標とする露光波長領域である $170 \sim 220 \text{ nm}$ において高い透明性を有するのに対し、従来の i 線レジスト等に用いられてきたノボラック樹脂や KrF エキシマレーザーレジスト用樹脂として幅広く用いられているポリヒドロキシスチレン樹脂は透明性に問題のあることが明らかとなった。

【0264】〔相対感度〕 $0.50 \mu\text{m}$ の大パターンを再現する露光量を感度とし、ArF エキシマレーザー露光に対する実施例 1 のレジスト感度を 1 とし、実施例 1 以外のレジストの相対感度を次式により求めた。すなわち、

実施例 1 以外の感度／実施例 1 の感度

【0265】〔プロファイル〕得られたレジストパターンのプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、矩形で良好なものを○、レジストパターンの上部が丸くなった (round top)、レジストパターンがテーパ (台形) 形状になり、矩形でないものを×とした。

〔膜べり〕未露光部において、現像直前と現像後の膜厚を走査型電子顕微鏡 (SEM) での観察により測定して下記式により膜べり (残膜率) を評価した。

膜べり (残膜率) = $\left[\frac{\text{現像直前の膜厚} - \text{現像後の膜厚}}{\text{現像直前の膜厚}} \right] \times 100$

〔密着性 (残存細線の最小線幅)〕：上記で得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、残存している最も細い線幅をもって評価した。即ち、残存線幅がより小さいものが残ったものは密着性が高く、残存線幅がより大きいものは、線幅が小さいものが基板に密着できず、密着性が低い。結果を表 2 に示す。

【0266】

20 【表 3】

表-2

| Na | 相対感度 | パターンプロファイル | 膜べり | 残存細線の最小線幅 |
|-------|------|------------|-----|-----------|
| 実施例1 | 1.0 | ○ | <5% | 0.32 |
| 実施例2 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例3 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例4 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例5 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例6 | 1.1 | ○ | <5% | 0.35 |
| 実施例7 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例8 | 1.0 | ○ | <5% | 0.32 |
| 実施例9 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例10 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例11 | 1.0 | ○ | <5% | 0.32 |
| 実施例12 | 0.8 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例13 | 0.8 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例14 | 0.7 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例15 | 0.8 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例16 | 0.8 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例17 | 0.7 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例18 | 0.7 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例19 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例20 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例21 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例22 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例23 | 1.0 | ○ | <5% | 0.32 |
| 実施例24 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例25 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例26 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例27 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例28 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 実施例29 | 0.9 | ○ | <5% | 0.30 |
| 比較例1 | 0.7 | × | 15% | 0.45 |
| 比較例2 | 0.5 | × | 40% | 0.55 |

【0267】比較例はいずれも、膜べり量が多く、密着性も小さく、レジストパターンが悪かった。一方、本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物に関する実施例1～29はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【0268】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、特に170nm～220nmという波長領域の光に対して十分好適であり、かつ高感度で、基板との密着性に優れ、且つ膜べり抑制に優れ、良好なレジストパターンプロファイルが得られるポジ型フォトリソレジスト組成物を提供できる。